

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of

Document 7)

(11)Publication number : 2003-043604

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G03C 1/09  
G03C 1/035  
G03C 5/04  
G03C 7/00  
G03C 7/42

(21)Application number : 2001-232955

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.2001

(72)Inventor : OKAZAKI KENTARO  
YONEYAMA HIROYUKI  
SOEJIMA SUSUMU

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, PROCESSING METHOD, IMAGE FORMING METHOD AND COLOR PROOF FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic sensitive material for a color proof capable of forming an image with excellent stability and productivity based on area modulated image data, ensuring a high approximation to a print material and excellent in stability, productivity and dot reproducibility, and to provide a processing method.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material is laminated by coating a support with yellow, magenta and cyan image forming layers. The order from the support can be changed. At least one of the silver halide emulsion layers has ≥90 mol% silver chloride content, which has been chemically sensitized with a gold compound under the presence of at least one of compounds of the formula R21-SO2S-M21, R22-SO2-M22 and R31-S-S-R32 (where R21, R22, R31 and R32 are each an aliphatic, aromatic or heterocyclic group and M21 and M22 are each a cation) in an amount of 10<sup>-9</sup>-10<sup>-4</sup> mol per 1 mol silver.

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-43604

(P2003-43604A)

(53) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

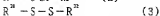
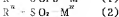
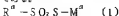
|                            |                              |          |                     |
|----------------------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号                         | F I      | ナニト (参考)            |
| G 0 3 C                    | 1/09                         | G 0 3 C  | 1/06                |
|                            | 1/035                        |          | 1/035               |
|                            | 5/04                         |          | 5/04                |
|                            | 7/00                         |          | 7/00                |
|                            | 7/42                         |          | 7/42                |
|                            |                              | 審査請求     | 未請求                 |
|                            |                              | 請求項の数    | 7                   |
|                            |                              | O L      | (全 89 頁)            |
| (21) 出願番号                  | 特願2001-252955 (P2001-252955) | (71) 出願人 | 00005201            |
|                            |                              |          | 富士写真フイルム株式会社        |
|                            |                              |          | 神奈川県横浜市中区210番地      |
| (22) 出願日                   | 平成13年7月31日 (2001.7.31)       | (72) 発明者 | 関崎 賢太郎              |
|                            |                              |          | 神奈川県横浜市中区210番地 富士写真 |
|                            |                              |          | フイルム株式会社内           |
|                            |                              | (72) 発明者 | 米山 博之               |
|                            |                              |          | 神奈川県横浜市中区210番地 富士写真 |
|                            |                              |          | フイルム株式会社内           |
|                            |                              | (74) 代理人 | 100070439           |
|                            |                              |          | 弁理士 飯田 敏三           |
| 最終頁に続く                     |                              |          |                     |

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、処理方法、画像形成方法およびカラーブルー形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 画像記録された画像データに基づき、安定性、生産性に優れた画像形成が可能であり、また印刷物に対する近似性が高く、安定性、生産性、網点再現性に優れたカラーブルー用ハロゲン化銀写真感光材料および処理方法を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀写真感光材料は支持体上にイエロー、マゼンタ及びシアン画像形成剤として複層状でされる。支持体からの露光は変更可能である。ハロゲン化銀乳剤の少なくとも1層は、銀1モル当たり10<sup>-4</sup>モル以上10<sup>-1</sup>モル以下の式1、2および3で表される化合物から選択される少なくとも一種の存在下に金属化合物で化学増感された感光含有率が90モル%以上である。



$R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  は脂肪族、芳香族、複素環基、

$M^a$ ,  $M^b$  は塩イオンを表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに基拠された正確な調色デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面積当りハロゲン化銀乳剤であって、かつ該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-3}$ モル以上 $1.0 \times 10^{-2}$ モル以下の一般式(X)、(Y)または(Z)で表される化合物から選択される少なくとも一種の存在下に金属化合物で化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(X)



一般式(Y)



一般式(Z)



一般式(X)及び一般式(Y)において $R^1$ および $R^2$ は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M^1$ 及び $M^2$ は互いに独立に陽イオンを表す。一般式(Z)において $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに独立に脂肪族基または芳香族基を表す。ここで、 $R^1$ と $R^2$ が互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項2】 露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに基拠された正確な調色デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面積当りハロゲン化銀乳剤であって、かつ該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-3}$ モル以上 $1.0 \times 10^{-2}$ モル以下の無機塩類および金属化合物存在下に化学増感された塩化銀含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 露光系デバイスの光源が可視光であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 露光系デバイスの1画素当たりの露光時間が、 $1.0 \times 10^{-3}$ 秒より短い走査露光方式であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン

化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラーブルー用であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料を露光した後、漂白定着液で処理する処理方法において、該漂白定着液がリソールまたは、 $1 \times 10^{-2}$ モルの臭化水素イオン及び/または $5 \times 10^{-3}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モルの炭化水素イオンを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項7】 前記請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料または前記請求項6に記載の処理方法を使用することにより、得られる画像の大きさがA3版以上であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は画像形成された画像データに基づいてカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、要には印刷に近似した、カラー製版、印刷工程での版材用カラー画像(カラーブルー)を作製するのに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。また本発明は、上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法ないしは画像形成方法に關し、また該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いたダイレクトデジタルカラーブルー(Direct Digital Color Proof: DDCP)の形成方法に関する。さらには、A3版以上のサイズのカラーブルー形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像のデジタル化が盛んになってきて、CTP(Computer To Plate)といったリス版を作成しない工法による印刷が可能になってきている。これに伴いブルー版作成の目的もリス版の検定から印刷性上りの確認へと主法が変わりつつあり高品位化、高調色化が要求されている。デジタル化に定したブルー版には、インクジェット方式に代表される、低コストではあるが、網点再現性にほとんど出なれない低品位ブルー版、レーザーサルマル方式に代表される、高コストで生産性は低い、ほぼ印刷物に近い網点再現、色再現可能な高品位ブルー版、およびその中間のコストパフォーマンスを有するハロゲン化銀カラー感光材料を用いた中品位ブルー版が使用されている。

【0003】従来、カラーブルー版作成の目的は主として印刷版を起す前リス版の検定にあった。このため、ハロゲン化銀感光材料を用いたブルー版では、リス版(ポジ版)から直接ポジ像を得るために反転感光材料が用いられることが一般的であった。デジタル化以前のブ

ナログ方式（リズ版からの出射露光）においてハロゲン化銀感光材料を用いたブルーは網点再現性、色再現性においてある程度の品質を有していたため、デジタル化に際して感光材料および処理と従来の反転系の感光材料を用いたシステムで構築されてきている。

【0004】 版用のデータがデジタル化されたことにより、反転が容易で可変となり、感光材料として必ずしも反転感光材料でなくてはならなかったことから、カラーペーパー（写真紙）などに用いられている水型感光材料によるブルーシステムの構築が検討されるようになってきた。本発明者が鋭意検討した結果、カラーペーパーの色材技術および高解像露光（短時間露光）対比乳剤技術を組み合わせて、より忠実に網点、線画、色を再現できる上、現像処理時間の短縮、処理液のクリーン化、コスト削減といったメリットが数多くあるデジタルブルーシステムが構築できることを見出した。

【0005】 しかしながら、ネガ型感光材料を用いたシステムの両面のひとつに、比較的大きめのサイズ（A3判以上）のブルーを作成しようとするブルーの一端と他端で色味が微妙に異なってしまうことがわかった。忠実な色再現を第1の目的とするブルーにとって僅かでもこの色味のズレは解決すべき大きな問題である。さらに本発明者が鋭意検討した結果、前述のデジタルカラーブルーシステムの両面は印刷用のみならず、一般カラー写真のプリントに匹敵する高画質を再現できることがわかった。而して光源によるハロゲン化銀写真感光材料の画像形成方法は感光材料の感度変動や、処理液の劣化、光源の光量変動といった従来、極度制御方式で問題となってきた色味変動要因に対して安定であることがわかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、第1に高解像露光された画像データに基づいた、安定性に優れた、生産性が高い画像形成可能な感光材料および処理方法を提供することである。第2に印刷物に対する近似性が高く、安定性に優れた、生産性が高く、色および網点再現性にも優れたカラーブルー用ハロゲン化銀写真感光材料および処理方法を提供することである。さらに、上記の上記ハロゲン化銀写真感光材料を用いた走査露光方式による、印刷インクによる印刷物の色との近似性が高く、安定性に優れた、再現性にも優れた、生産性が高い画像形成方法を提供することであり、上記のような優れた画像を生産性よく形成するDPC形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究を重ね、本発明の上述課題が以下の構成により達成されることを見いだし、本発明を完成させるに至ったものである。

（1）露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された画像制御用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面積換算の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が1モル当たり $10^3$ モル以上 $10^4$ モル以下の一般式（X）、（Y）または（Z）で表される化合物から選択される少なくとも一種の存在下に化合物で化学結合された量比含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式（X）

$R^1 - S - O - S - M^2$

一般式（Y）

$R^1 - S - O - S - M^2$

一般式（Z）

$R^1 - S - S - R^2$

一般式（X）及び一般式（Y）において $R^1$ および $R^2$ は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または塩基置換基を表し、 $M^1$ 及び $M^2$ は互いに独立に陰イオンを表す。一般式（Z）において $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに独立に脂肪族基または芳香族基を表す。ここで、 $R^1$ と $R^2$ が互いに結合して環を形成してもよい。

（2）露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された画像制御用デジタル画像データに基づいて露光される画像形成方法に用いられるハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀感光材料が支持体上に、少なくとも、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を有し、これらのハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤がいずれも表面積換算の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤が1モル当たり $10^3$ モル以上 $10^4$ モル以下の無機塩基および金属化合物存在下に化学結合された量比含有率が90モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

（3）露光系デバイスの光源が可視光であることを特徴とする（1）または（2）項に記述のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

（4）露光系デバイスの1面当たりの露光時間が、 $10^3$ 秒より短い走査露光方式であることを特徴とする（1）〜（3）のいずれか1項に記述のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(5) ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラープルーフ用であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(6) (1)～(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料を露光した後、漂白定着液で処理する処理方法において、該漂白定着液が1リットル当たり、 $1 \times 10^{-1} \sim 2$ モルの炭化水素イオン及び/または $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの炭化水素イオンを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(7) 前記(1)～(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料または前記(6)項に記載の処理方法を用いることにより、得られる画像の大きさがA3版以上であることを特徴とする画像形成方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された画像データを用いた露光データに基づいて露光される画像形成方法に使用されるものである。露光系デバイスは、画像形成システムにおいて、露光材料上に露光用の光を照射するための装置群を意味し、光源、光学系、変調手段、走査手段を有する露光装置およびこれらの動作を制御する制御装置である。露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータとは、露光系デバイスの露光ドライバーによって、画像形成後に所望の場所所望の画素濃度が再現されるように変換されたデジタル方式のデータのことである。画像変換とは、画像濃度の濃減を一定の濃度を有する領域の面積の大小によって表現することを意味し、より具体的には、一定の濃度を有するインクまたは発色色素の点(ドット)と白地の面積比率によって、マクロな微細濃度を変換する。また、画素変調用デジタル画像データは、ラスターイメージプロセッサ(RIP)等によって生成された画素画像および細線、文字、図形等のベクトルデータを意味し、露光系デバイスに依存しないデータである。従って、本発明における画像形成方法は、少なくとも濃度変調(濃淡表現、濃淡再現)、インクまたは発色色素の量を濃度で表現された画素から、少なくとも2段階のデータ変換を受けることを特徴とし、イメージセッターのように1段階で画素濃度変換を行う方式は含まれない。

【0009】本発明では、ハロゲン化銀粒子としては、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化ヨウ化銀等を用いることができるが、塩化銀含有率が90モル%以上であるハロゲン化銀粒子、好ましくは塩化銀含有率が90モル%以上の塩化銀、臭化銀、又は塩化ヨウ化銀粒子を使用する。塩化銀含有率は95モル%以上が好ましく、95～99.9モル%がより好ましく、98～99.9モル%が更に好ましい。特に、本発明においては画像処理時間を短縮するために、実質的に炭化銀を含まない塩化銀

銀、若しくは、塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで、実質的に炭化銀を含まないとは、炭化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。

【0010】一方、高感度度を高める、光分解感度を高める、又は、感光材料の経時安定性を高める目的で、特開平3-84545号に記載されているようなハロゲン化銀粒子表面に、0.01～3モル%の炭化銀を含有した高塩化銀粒子が好ましく用いられる場合もある。前記ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、粒子間で異なっている、同じでもよいが、粒子間で同じハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。又、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子との部分をとっても組成の等しい、所謂、均一構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)と、それを取り囲むシェル(殻)(一層又は複数層)とでハロゲン組成の異なる所謂核殻型構造の粒子、又は、粒子内部又は粒子表面に、非晶質ハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は、格子のコーナ、コーナ又は面上に異組成の部分が含まれた構造)の粒子などを、適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一構造の粒子よりも、後者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の点からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が前記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差によって濃度を形成して不明確な境界であってもよく、又、粗粒的に連続的な構造変化を持たせたものであってもよい。

【0011】本発明のハロゲン化銀感光材料においては、ハロゲン化銀粒子内部、及び/又は、粒子表面に、潜状又は非晶質に炭化銀を保持を有する構造の高塩化銀乳剤を用いるのが好ましい。前記高塩化銀のハロゲン組成は、炭化銀含有率において、少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。なお、炭化銀を有する炭化銀含有率は、X線回折法(例えば、「日本化学会誌、新実験化学講座8、構造解析」九巻、に記載されている。)等を用いて分析することができる。前記炭化銀は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナ、及び/又は上のいずれかに存在している、一つの好ましい例として、格子のコーナ一部にピタキシャル成長したものが挙げられる。又、現像液処理の極微量を低減する目的で、ハロゲン化銀乳剤の炭化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合には、炭化銀含有率が98モル%～100モル%であるより、ほぼ同濃度の炭化銀乳剤が好ましく用いられる。

【0012】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は、0.1  $\mu\text{m}$ ～2  $\mu\text{m}$ が好ましい。又、

それらの粒子サイズ分布は完全係数(粒子サイズ分布の幅を標準偏差を平均粒子サイズで除したものが、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下の分布が最も好ましい)。このとき、広いラヂエーションを得る目的で、上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体又は四面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などのような規則的な(irregular)結晶形を有するもの、又はこれらの複合形を有するものが用いられる。又、種々の結晶形を有するものを混合したものでよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、これらの中でも前記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのがよい。又、これら以外にも、平均アスペクト比(円換算直径/厚み)が5以上、好ましくは10以上の、平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を超えるような乳剤を、好ましく用いることができる。

【0013】本発明に用いる塩(炭)化銀乳剤は、P. G. afkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1937年)、G. R. Buffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press 社刊、1966年)、Y. L. Zelouan et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (Focal Press 社刊、1964年)などに記載された方法を用いて、濃縮することができ。即ち、酸性法、中法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式として、界面重合法、同時重合法、及び、それらの組合せ等、いずれの方法を用いてもよい。又、粒子を、銀イオン過剰の要気の下において形成させる方法(所謂、差減法)を用いることもできる。同時重合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法、を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0014】本発明のハロゲン化銀粒子の層在相又はその基質には、異種金属イオン、又は、その錯イオンを含有させることが好ましい。初期発表の第VII-1版、第11b版に開示する金属イオン、金属錯体、錯イオン、及びタリウムイオンが、より好ましい。主として層在相には、イリジウム、ロジウム、銩などから選択されるイオン又はその錯イオンが用いられ、主として基質には、オスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテチウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、及び銩などから選択された金属イオン又はその錯イオンが、組合せで用いられる。又、層在相と基質とで、金属イオンの種類と濃度をかえて用いることができる。これらの金属は複数使用しても

よい。特に、イリジウム化合物は、臭化銀層在相中に、存在させることが好ましい。

【0015】前記金属イオンは、金属イオンを提供する化合物の形で乳剤粒子中に含有させてもよいし、金属イオンの形で前記乳剤中に含有させてもよい。前記金属イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒となるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銩塩水溶液中又はその他の水溶液中、又はあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀錯体の形で添加した微粒子を溶解させる、等の手段によってハロゲン化銀粒子の層在相及び/又はその他の粒子部分(基質)に含有せしめることができる。又、前記金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかに行うことができ、金属イオンを乳剤粒子との位置に含有させるかによって適宜決定することができる。本発明のハロゲン化銀感光材料は、濃縮剤主として粒子表面に形成される、いわゆる表面層型乳剤を用いる必要がある。

【0016】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程で、保存中及び写真処理時のカブリを防止する、並びに写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物、又はそれらの前駆体を添加することができ。これらの化合物の具体例は、特開6-215272号公報明細書の第39頁~第72頁に前記のもの好ましく用いられる。更に、EP0447647号に記載された5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物(該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ)も好ましく用いられる。

【0017】本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、金属化合物で化学増感される必要があるが、常法より増感感を増したものであってもよく、例えば金属化合物として、塩化金錯もしくはその塩、チオシアチン錯金、チオ硫酸金錯または塩化金コロイド等の化合物を用いることができる。本発明に用いられる金属化合物は、水溶性である化合物であることが好ましく、例えば塩化金錯またはその塩などが増感される。これらの化合物の添加量は特に制限するものではないが、好ましくはハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-6}$  ~  $5 \times 10^{-3}$  モル、より好ましくは $1 \times 10^{-6}$  ~  $1 \times 10^{-3}$  モルである。本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金属化合物以外を用いた金錯体増感等と組み合わせてもよい。

【0018】本発明における好ましい化学増感pHは、8.0~4.0である。かぶりをなるべく低減するためにはより低pHが好ましいが、pHが低すぎるとゼラチンが凝集しやすくなる状態が懸念される。したがって更に好ましくは6.5~4.5、最も好ましくは5.5~5.0である。

【0019】本発明における乳剤には、前記の一般式(X)、(Y)でそれぞれ表わされるチオスルホン酸化合物

物及びスルフィン酸化合物の少なくとも1種又は一般式(2)で表わされる化合物を含有する必要がある。

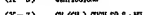
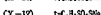
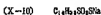
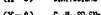
【0020】一般式(Ⅱ)及び一般式(Ⅲ)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 $M^1$ 及び $M^2$ は互いに独立に陽イオンを表わす。一般式(Ⅱ)及び一般式(Ⅲ)中の $R^1$ 及び $R^2$ で表わされる脂肪族基は、直鎖、分岐又は環状の、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を含み、その炭素数に特に制限はないが、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール若しくは脂肪酸エチル等の有機溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解する程度の炭素数が好ましい。 $R^1$ 及び $R^2$ で表わされる芳香族基としては、フェニル基やナフチル基が含まれ、また複素環基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子の少なくとも1つを含む5〜7員環が好ましく、この環は、飽和でも不飽和でもよい。またベンゼン環等の他の環が結合\*

※したものでもよい。これらの脂肪族基、芳香族基及び複素環基に置換し得る置換基としては、その数や種類に特に制限はないが、先に挙げたような水や有機溶媒もしくはその混合溶媒への溶解を促進するもの、または少なくとも妨がないものが好ましい。

【0021】置換基の具体例としては、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、炭素環基等が挙げられる。 $M^1$ 及び $M^2$ で表わされる陽イオンとしては、アルカリ金属(例えば、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ )、アンモニウムイオン( $NH_4^+$ 、テトラエチルアンモニウムイオン)等が挙げられる。以下に本発明に見られるチオスルホン酸化合物とスルフィン酸化合物の代表的な具体例を挙げる。

#### 【0022】

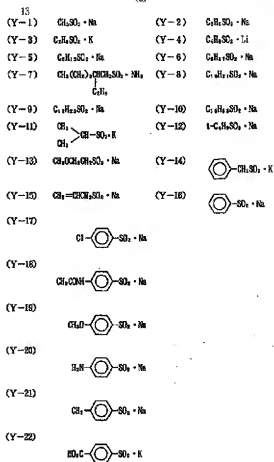
##### 【化1】



#### 【0023】







15  
(Y-23)



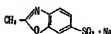
(Y-24)



(Y-25)



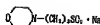
(Y-26)



(Y-27)



(Y-28)



【0027】本発明において化学合成時に存在させる前記スルフィン酸化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり、 $1.0 \times 10^{-6}$  ～  $1.0 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-4}$  ～  $5.0 \times 10^{-3}$  モル、より好ましくは  $5.0 \times 10^{-5}$  ～  $8.0 \times 10^{-3}$  モルである。本発明に用いられる前記チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物は、使用することが好ましく、添加する量を予め配合した状態に置き、同時に添加することがより好ましい。このように、使用する場合はこれらの各化合物の添加量はそれぞれ独立に前記範囲にあるものとす。添加時期は、いずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成中及び化学増速工程中であることが好ましい。粒子形成50%終了までに添加し、化学増速初期に添加することが更に好ましい。

【0028】本発明に用いられる一般式(乙)において、 $R^1$ 、 $R^2$ で表される置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アラルキル基を表し、炭素数1～18のものが多い。例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*i*-ブチル、1-ペンチル、*n*-ヘ

(9)

特開2003-43604  
16

キシル、*n*-デシル、アリル、3-ペンテニル、プロパルギル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、ベンジル、フェネチルなどが挙げられる。 $R^3$ 、 $R^4$ で表される芳香族基は、単環または稠環のアリール基で、炭素数6～20のものが多い。例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。 $R^5$ と $R^6$ は互いに結合して環を形成しても良く、 $-S-S-$ と共に5～6員環を形成するものが好ましい。

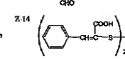
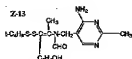
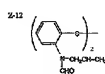
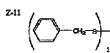
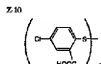
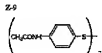
【0029】 $R^7$ 、 $R^8$ で表される各基は置換基で置換されていても良く、これらの置換基としては以下のものが挙げられる。また、これらの置換基は、異なるものが複数個置換していても良い。代表的な置換基としては、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アミノ基、置換アミノ基（例えば、エチルアミノ、ジメチルアミノ、メチルフェニルアミノ）、ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アシル基（例えば、アセチル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド）、ウレイド基（例えば、

N、N-ジメチルウレイド)、ニトロ基、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、スルホ基、メルカプト基、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ)、シアノ基、ホスホニル基、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル)、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル)、アルキル基(例えば、エチル)、アリール基(例えば、フェニル

\*ル)、ヘテロ環基(例えば、モルホニル、ピラゾリル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素)などが挙げられる。本発明の一般式(2)で表される具体例を以下に示すが、これによって本発明が限定されることはない。

【0030】

【化5】



〔003〕:本表明に用いられる一般式(2)で表される化合物の反応時期は、ハロゲン化銀の野戦時から化学環境を総合してその重、好ましくは、金属塩に存在させれば良い。一般式(2)で表される化合物の用途は、使用するハロゲン化銀の反応時期に応じて適宜調整すれば良いが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ モル、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ モル用いれば良い。一般式(2)で表される化合物は、水又は水に混和する有機溶媒(例えば、エタノール)に溶解し、又は、ゼラチン溶液などに加えて分注した

形状で追加することができる。

【0032】本発明に用いられるハロゲン化細孔剤は、無機強塩を化学体中に併用することが好ましい。無機強塩はいくつかの化学体が存在するが、本発明に用いる無機強塩はいずれの同素体を用いてもよい。同素体のうち、水酸化付着で安定な一価塩を用いることが好ましい。無機強塩の添加は化学体添加の前でも後でもよく、粒子形成から化学体添加終了後のいずれのタイミングでもよいが、全化合物添加前が好ましい。添加量はハロゲン化亜鉛1モルあたり10<sup>-3</sup>モル〜10<sup>-1</sup>モルが好ましく、10<sup>-3</sup>

<sup>4</sup> 平均 $\sim 1.0^{+0.2}_{-0.1}$  平均が更に減少しない。

[10933] 本発明を用いることができるハダゲン化乳素は、造作、化学増感及び分子増感を経たものである。本発明に用いられるハダゲン化乳素の化学組成には金化合物を用いる必要があるがこれに用いられる化合物は、最近発表されたいくつかの、オチアゲン酸塩類、オチアゲン酸類またはオチアゲン・クロライド等の化合物を用いるのが好ましい。金化合物を酸化ハダゲン化ラクトゲン酸エステルに結合して化学反応（具体的に言えば不安定な金化合物の錯体）に代表される環境で、又は金と金化合物によるセレン化合物、フルオリド化合物によるチオール増感が行われる。）金化合物物質の貴重品であり、又は還元剤としてを併用して用いることができる。化学増感を用いる化合物については、特開第62-151572号公報の第18頁右下部～第22頁上段に記載のものや特許出願第119114号参照。

(10034) 分光現象は、本邦の月夜に虹色領域で対称的に分布した光線に対して可視の光波長範囲に分散度を与える作用で行われる。本邦月の分光虹色温度変化において、青、黄、赤の順に分光虹色の中心波長が短縮する傾向と一致して、新発見のF.R.Harmer等「Heterocyclic compounds-Glyoxal dyes and related compound」誌(Johney Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げておける。具体的には化合物の例ならびに分光温度値は、特報第2・2・157・2号公報の第2頁上欄より第38頁に掲載のもののが好ましく用いられる。又、蛍光色素として知られるハロゲン化ナトリウム溶液を日光照射で青色に変化するとは特報第2・2・157・2号公報に記載された分光変換色素が安定性、吸着性の高さ、溶媒の強酸性保存性等の観点から弊に賛成し。

【0035】本発明のハロゲン化銀感光材料において、赤外域を効率よく分光増感する場合には、特開平3-1549号公報(2頁上欄~2頁下欄、特開平3-520730号公報(4頁下欄~15頁下欄、EP-0、420、011号(4頁21行~6頁54行、EP-0、420、012号(4頁12行~10頁33行、及びEP-0、443、466号、US-4、975、362号)明細書に開示の増感剤が好ましく使用される。

【0036】これら分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有させるには、それらを直接乳剤中に分散せざるより、あるいはあるいは、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルゾル等と、2, 3, 3-トリフルオロプロパノール等から選ばれる、1種の溶媒若しくは2種以上の混合溶媒に溶解して、乳剤へ添加しよ。特公444-2338号、特公444-2755号、特公457-2208号公報等に記載の如く、乳剤中に炭又は炭素を共存させて水溶液としたり、米国特許第3, 822, 135号、米国特許第4, 008, 025号、無形知財法に記述の如く、有機溶剤中に共存させて、水

溶液又はコロイド分散物としたものを乳劑へ添加してもよい。又、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解した後、水又は親水性コロイドに分散したものを乳劑に添加してもよい。更に、特開第53-102733号、特開昭58-105141号公報に記載のように、親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳劑に添加してもよい。

【0037】乳剤中に添加する時期については、従来、乳剤調製時とこれより前とを知られていて、乳剤調製前となる段階でもあった。即ち、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増感液、化学増感剤、化学増感液より乳剤を冷却処理するまで、空白乾燥時間、のいずれからでも選ぶことができる。最も好ましい、化学増感の前、あるいは、水洗前までの時期に用いられるが、米国特許第3,622,858号、9,669号、及び第4,225,666号に記載されているように、化学増感剤と同時期に添加し分光増感剤を化学増感剤と同時に用いることもできる。特開第1-113,928号公開文献に記載されているように化学増感剤に先立って分光増感剤を加えることもできる。又、ハロゲン化銀粒子沈着主剤の完了後に添加し、分光増感を開始することもできる。更に、米国特許第4,225,666号に記載の工程に示されているように、分光増感液を粉末で添加することも、即ち、一部を化学増感に先立って添加し、残機を化学増感の後で添加することも可能である。米国特許第4,183,756号明細書に記載されている方法で始めるとハロゲン化銀粒子形成中のこの時期で十分よい。この中でも特に、乳剤の水洗工程前又は化学増感前、乾燥処理を添加することが好ましい。

30 【0038】前記分光増感色素の添加量の好ましい範囲は、場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり $0.5 \times 10^{-4}$ モル～ $1.0 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、 $1.0 \times 10^{-4}$ モル～ $5.0 \times 10^{-3}$ モルがより好ましい。

【0039】本発明において、特に赤域から赤外線に分光増感感度を有する増感色素を使用する場合、特開平2-157749号公報1頁右下欄～2頁右下欄記載の化合物を併用することが好ましい。これらの化合物を併用することで、特異的に感光材料の保存性及び処理の

40 安定性、強色増感効果を高めることができる。なかでも同公報中の一般式 (IV)、(V) 及び (VI) の化合物を併用して使用することにより好ましい。これらの化合物はハロゲン化銀 1 モル当たり  $0.5 \times 10^{-4}$  モル～ $5.0 \times 10^{-2}$  モル、好ましくは  $5.0 \times 10^{-4}$  モル～ $5.0 \times 10^{-2}$  モルの量が用いられ、増感色素 1 モルあたり 0.1 倍～10000 倍、好ましくは 0.5 倍～500 0 倍に有利な使用量がある。

【0040】本発明のカラー感光材料は、少なくともイエロー画像形成ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ画像形成ハロゲン化銀乳剤層、シアン画像形成ハロゲン化銀乳剤層

を有しており、各乳剤中に含有されるハロゲン化銀は互いに分光感度最大波長が異なる。本発明においては、それぞれの乳剤の分光感度領域に対応する波長のレーザーや発光ダイオードで露光することにより画像が形成されるが、露光の波長で測定した生試料の反射強度の少なくとも一つは、0.8以上であり、更に好ましくは1.0以上である。

【0041】理像処理前の前記反射強度を、0.8以上にする方法としては、少なくとも前記ハロゲン化銀乳剤の分光感度領域に吸収を有する水溶性染料を添加する方法及び/または最下層またはそれ以外の層にアンチハレーション層を設ける方法が好ましい。更に、固体分散染料を感光材料中に含有させて、染料が感光材料中で拡散することを抑制する方法などが挙げられる。

【0042】本発明に用いられる水溶性染料としては、オキソノール、シアニン、メロシアン、アゾ、アントラキノ、アリリジン等の各染料が挙げられるが、現像処理液中での高分解性、及びハロゲン化銀乳剤への非溶解の観点から、特に好ましい染料はオキソノール染料及びメロシアン染料である。オキソノール染料は、米国特許第4,187,225号、特開昭48-42826号、同48-5125号、同49-98620号、同50-91627号、同51-77327号、同55-120660号、同58-24139号、同58-143342号、同59-38742号、同59-11164号、同59-111641号、同59-168438号、同60-218641号、同62-31916号、同62-68275号、同62-68276号、同62-185755号、同62-273527号、同63-139944号等に記載されている。また、メロシアン染料は、特開昭50-145124号、同58-120245号、同63-35437号、同63-35438号、同63-35439号、同63-58437号等に記載されている。水溶性染料の使用量は、感光材料に露光を行うレーザーや発光ダイオードの波長で測定した現像処理前の生試料の反射強度が0.8以上となるように単独または2種以上を組み合わせて、最速選択して添加する。

【0043】本発明においては、最下層またはその他の層にアンチハレーション層を設けることもできる。アンチハレーション層は光を吸収する化合物を含有する。光を吸収する化合物としては、その作用を有する各層の有機化合物及び無機化合物が挙げられる。この無機化合物としては、コロイド銀、コロイドマンガン等が好適であるが、コロイド銀が好ましい。上記のコロイド銀は、例えば、ゼラチン中でハイドロキノン、フェニドン、アスコルビン酸、ピロガロールやデキストリンのような還元剤の存在下にアルカリ性に保って還元し、その後、中絶、冷却してゼラチンをセットさせてから、ネードル水洗法によって還元剤や不要塩を除去することによって

得られる。アルカリ性で還元する際、アザインデン化合物、メルカプト化合物の存在下でコロイド銀粒子を作ると、均一な粒子のコロイド銀分散液を得ることができ、コロイド銀の収量は、生試料反射強度が0.5〜1.5となる量が好ましい。

【0044】本発明のカラースタック材料においては、任意のハロゲン化銀乳剤層中及び/またはそれ以外の親水性コロイド等真膜成膜中に、カルボキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基の少なくとも一つを有する染料を固体分散染料として固体分散して含有することができ、

【0045】本発明に好ましく用いられる支持体は、樹脂基体の両面をポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂で被覆されており、支持体の表面の凹凸を連続的に測定し、その測定信号を周波数解析して求めた時、支持体表面の1〜12.5mmの周波数範囲におけるパワースペクトルの幅分値(PY値)が2.9µm以下であることが好ましい。より好ましくは1.8µm以下、更に好ましくは1.15µm以下のPY値である。PY値が2.9µmより大きい支持体を用いると、ドットは解像度を大きくして生産性を向上させようとする場合に画像のムラが大きくなり、ドットの再現性が劣化する。このPY値を測定するにはフィルム厚み連続測定機(例えばアンリツ社製)を用いて、ポリオレフィン被覆した支持体の厚みムラを連続的に測定し、得られた測定信号を周波数解析機(例えば日立電子社製:VC-2403)を用いて周波数解析することによって得られる。

【0046】支持体の基材(原紙)は、一般的に写真印刷紙に用いられている原料から選択できる。例えば天然パルプ、合成パルプ、天然パルプと合成パルプの混合体、各種の約合せ紙原料を挙げることができる。一般には、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹パルプと広葉樹パルプの混合パルプ等を主成分とする天然パルプを広く用いることができる。更に、該支持体中には、更に製版で用いられるサイズ剤、脱着剤、強力増力剤、汚損剤、帯電防止剤、染料等の添加剤が配合されてもよく、又、表面サイズ剤、表面強力剤、帯電防止剤等を塗布表面に塗布したものでよい。反射支持体は、通常、50〜300g/m<sup>2</sup>の質量を有する表面の平滑なものを用いる。又、その両面をラミネートする構造は、エチレン、α-オレフィン樹脂、例えばポリプロピレン等の単重合体、前記オレフィンの少なくとも2種の混合体又はこれら各種重合体の少なくとも2種の混合物等から選択することができる。特に好ましいポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン又はこれらの混合物である。反射支持体にラミネートされるポリオレフィン樹脂の分子量は特に制限されるものではないが、通常は2万〜20万の範囲のものを用いられる。反射支持体の厚み乳剤を塗布する量のポリオレフィン樹脂被覆率は、好ましくは25〜50µmであり、更に好

ましくは2.5〜3.5  $\mu\text{m}$ である。反射支持体の裏面側(乳剤層を設ける面の反対側)をラミネートするために用いられるポリオレフィン系、普通、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物が、それぞれ溶融ラミネートされる。そして、この層は、一般にマット化加工されることが多い。

【0047】支持体の表面のラミネート形成に当たり、一般に環境光の照射の常用環境における平坦性を求めるために、表側の樹脂層の密度を規則より若干大きくしたり、又は表側よりも裏側のラミネート層を多くなる等の手段が用いられる。一般に、反射支持体の表面側のラミネートは、ポリオレフィン樹脂系成分を支持体上に溶融押出コーティング法により形成できる。又、支持体の表面には必要に応じて表裏両面にコロナ放電処理、火炎処理等を施すことが好ましい。又、表面ラミネート層表面上に、写真乳剤との密着性を向上させるためのサブコート層、又は裏面のラミネート層上に、印刷筆記や帯電防止性を向上するためのバックコート層を設けることが好ましい。支持体表面(乳剤層を設ける面)のラミネートに用いられるポリオレフィン樹脂には、好ましくは1.3〜2.0質量%、更に好ましくは1.5〜2.0質量%の白色顔料が分散混合される。該白色顔料としては、無機及び/又は有機の白色顔料を用いることができ、好ましくは無機の白色顔料である。その様なものとしては、炭酸バリウム等のアルカリ土金属の炭酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土金属の炭酸塩、微粉硫酸、合成硫酸塩のシリカ類、硫酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。これらの中でも好ましくは硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化チタンであり、更に好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。該酸化チタンはルテル型でもアナターズ型でもよく、又、表面を含め酸化アルミナ、含水酸化フェライト等の金属化合物で被覆したのも使用される。その後、酸化防止剤や白色性改良のため有色顔料、蛍光増白剤を添加することが好ましい。又、反射支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設することにより、親水性が向上し好ましい。白色顔料としては、前記と同様の白色顔料を使用することができるが、酸化チタンが好ましい。白色顔料を含有する親水性コロイド層には、中空微粒子ポリマーや高弾性有機溶媒を添加することが、耐擦性及び/又はカール耐性を改良でき、より好ましい。

【0048】反射支持体の表面の形状は、平滑であってよいし、適度な表面粗さを有するものでもよいが、印刷時に近接光沢を有するような反射支持体を選択することが好ましい。例えば、JIS B 0601-1976に規定される平均表面粗さRaが0.30〜3.0  $\mu\text{m}$ である白色支持体を使用するのが好ましい。本発明の感光材料は、画像形成面の表面粗さが0.30〜3.0  $\mu\text{m}$ となるようにするのが好ましく、そのために微粒

子粉末を含有させることにより調整できる。この微粒子粉末は、当業界ではマット剤と一般に称されるものが多く、従って、以下、特に断りのない限りマット剤と称する。マット剤を添加する態としては、ハロゲン化銀乳剤層、保護層、中間層、下塗層等が、波長の域に添加してもよい。好ましくは感光材料の最上層である。感光材料の画像形成層側の表面光沢は、印刷時に近接光沢を有することが好ましく、例えば画像形成層の最上層の表面のJIS Z 8741に規定される方法で測定される光沢度GS(60°)が5〜60であるものの方が好ましい。本発明の好ましい実施態様において、保護層を感光材料の最上表面に形成し、かつ保護層にマット剤を添加することが好ましい。

【0049】本発明に用いることのできるマット剤としては、例えば導電性又は非導電性シリカ、二酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウムバリウム、硫酸鉛、硫酸セシウム、ハロゲン化銀、二酸化亜鉛、アクリル酸-エチルアクリレート共重合体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、イタコン酸-ステレン共重合体、マレイン酸-メタクリル酸共重合体、マレイン酸-スチレン共重合体、アクリル酸-フェニルアクリレート共重合体、ポリメタクリレート、アクリル酸-メタクリル酸-エチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、炭粉、セルロースアセテートプロピレート等を挙げることができる。

【0050】その粒、平均粒径 $\bar{r}$ 、2.21, 9.80  $\mu\text{m}$ 、同分、9.92, 10.1  $\mu\text{m}$ に記載の化合物が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。マット剤と共に、コロイド状シリカを併用してもよい。これらマット剤の粒子サイズは平均粒径 $\bar{r}$ 〜10  $\mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは3〜10  $\mu\text{m}$ である。ここで言う平均粒径 $\bar{r}$ とは、球状の粒子の場合はその直径、又、立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を面積積の円に換算した時の直径の平均値であり、個々の粒子の粒径が $r_i$ で、その数が $n_i$ である時、次の式によって定義される。具体的な測定方法は、特開第59-29243号に記載される方法を適用できる。

【0051】 $\bar{r} = \sum n_i r_i^3 / \sum n_i$   
本発明において、マット剤は感光性層と反対側面に層中に分散含有されるが、その方法としては、必要に応じてノニオン性、カチオン性又はアニオン性界面活性剤を含む親水性バインダー中に、必要に応じて他の添加剤を加え、高濃度超音波ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル等により、剪断応力を利用して分散法により分散し、任意の方法で塗布して形成できる。マット剤の塗布量は、含有させる層1  $\text{m}^2$ 当たり50〜0.00 mgが好ましく、より好ましくは70〜300 mgである。又、マット剤の含有量は、親水性バインダー

対して3〜50質量% (w:t%) が好ましく、更に好ましくは5〜20質量% (w:t%) である。又、本発明においては、更に表面をポリオレフィンで被覆したポリプロピレン等の合成樹脂フィルム支持体等も用いることができる。反射支持体の厚みは特に制限はないが、80〜160  $\mu\text{m}$  のものが好ましく用いられる。特に90〜130  $\mu\text{m}$  厚のものが更に好ましい。

【0052】本発明に用いられる感光材料の反射支持体は、1  $\text{m}^2$  当たりの質量が130  $\text{g}$  以下であるが、より好ましくは1  $\text{m}^2$  当たり70〜120  $\text{g}$  である。感光材料に使用されている支持体は、テーブル硬度 (Tablet Stiffness) が0.8〜4.0であることが好ましい。テーブル硬度とは、測定器として硬度測定器V-5モデル 150B (Taber V-5 Stiffness tester: TABER INSTRUMENT-A TELEDYNE COMPANY 製) を用いて測定したものを言う。尚、支持体は脱向と横方向に膨張値が異なるのが一般的であるが、少なくとも片方が上記の範囲内に入っていればよい。

【0053】本発明のイエロー画像形成装置中に含有されるイエローカプラーは、高溶点融解等の媒体中に、本発明の取除基と反応したイエロー画像が本発明の分光吸収を与えるように使用できるカプラーであればよい。好ましいイエローカプラーは、下記一般式で表されるカプラーである。

【0054】

【化6】



【0055】一般式 (Y-1) 中、Yは、アルコキシ基、分岐アルキル基、置換フェニル基及び含酸素複素環基を表し、Zは置換アリール基を表す。Xは水素原子、または非環状の飽和炭素との反応により開環する基を表す。本発明で好ましく使用される一般式 (Y-1) で表されるイエロー色素形成カプラーについて詳細に説明する。

【0056】Yはアルコキシ基、分岐アルキル基、置換フェニル基及び含酸素複素環基を表す。Yがアルコキシ基を表す時、炭素数は1〜30が好ましく、炭素数1〜12が更に好ましい。例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、トートキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられる。Yが分岐アルキル基を表す時、炭素数は、3〜30が好ましく、炭素数3〜12がより好ましい。例えば、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピル基、t-Bu基等が挙げられる。Yが置換フェニル基を表す時、置換基としては、例

えば、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子、碘素原子)、アルキル基 (炭素数1〜60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、1-オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル)、アルケニル基 (炭素数2〜60。例えば、ビニル、アリル、オレイル)、シクロアルキル基 (炭素数5〜60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロデシル)、アリール基

(炭素数6〜60。例えば、フェニル、p-トリル、n-ブチル)、アシルアミノ基 (炭素数2〜60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基 (炭素数1〜50。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、クレイド基 (炭素数2〜60。例えば、デシルトリノールポリカルボニル、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ)、ウレタン基 (炭素数2〜60。例えば、デシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルコキシ基 (炭素数1〜60。例えば、メトキシ、エトキシ、プロ

キシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシルオキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基 (炭素数6〜60。例えば、フェニルオキシ、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ、4-tert-オクチルフェノキシ、ナフチルオキシ)、アルキルチオ基 (炭素数1〜60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、n-ブチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基 (炭素数6〜60。例えば、フェニルチオ、4-tert-ブチルチオ、ベンゾチオ、n-ブチルチオ、ド

カノイル)、スルホニル基 (炭素数1〜60。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基 (炭素数1〜60。例えば、N, N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、スルファモイル基 (炭素数0〜60。例えば、N, N-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、アルカザノ基 (炭素数1〜60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基 (炭素数6〜60。例えば、フェニルアミノ、n-ブチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ)、複素環基 (炭素数0〜60。好ましくは、環状のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環状構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数が8より好ましくは5〜6であり、例えば、アミノオキシ基 (炭

素数1〜60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、

シ、ミリストイルオキシ、ペンソイルオキシ)などが挙げられる。

【0057】上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

【0058】上記の置換基のうち、好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましい置換基は、アルキル基、アルコキシ基であり、アルコキシ基がもっとも好ましい置換基である。アルコキシの中でも、メトキシ基がより好ましい。フェニル基上の置換基数として、0～4が好ましく、より好ましくは、1～3で、更に好ましくは、1であり、置換位置としては、カルボニル基に対して、パラ位が好ましい。

【0059】Yが含窒素複素環系を表す時、Yは、環部分が飽和環であっても不飽和環であってもよく、不飽和環の場合、芳香環であってもかまわない。好ましくは、飽和環または芳香環(複素芳香環)であり、特に好ましくは芳香環(複素芳香環)である。含窒素複素環系は炭素数0～60が好ましく、1～50がさらに好ましく、3～40が特に好ましい。また、環構成原子としては、窒素原子、炭素原子から選択されるものが好ましく、このとき、窒素原子は1～2個が好ましい。含窒素複素環系としては、例えば、1-ピロリジニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、1-イミダゾリル基、ピラゾリル基、3-、4-または5-ピラゾリル基、インドリジニル基、ベンズイミダゾリル基、インドニル基、インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基等が挙げられる。このうち、1-ピロリル基、2-ピロリル基、ピロリル基、ベンズイミダゾリル基、1-H-インドリル基、インドニル基、インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基が好ましく、2-ピロリル基、ピロリル基、インドニル基、2-インドリル基、3-インドリル基がより好ましい。

【0060】含窒素複素環系が有してもよい置換基としては、上記に引挙げた置換基が挙げられ、好ましい置換基は、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、シアノ基である。

【0061】Xは水素原子、または置換基の置換体と

の反応で置換する基を表し、該基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素等)、アルコキシ基(エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等)、アリールオキシ基(4-カルボキシフェノキシ、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等)、アシルオキシ基(アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、ペンゼンスルホニルオキシ等)、アシルアミノ基(ヘプタフルオロプロピルアミノ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、ピベリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アルキルチオ基(2-カルボキシエチルチオ等)、アリールチオ基(2-オクタチルオキシ-5-テトラフルフェニルチオ、2-(2,4-ジ-1-エチルフェノキシ)フチルアミノフェニルチオ等)、炭素環チオ基(1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等)、複素環チオ基(2-ピリジリルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジリルオキシ)、5個もしくは6員の含窒素複素環系(1-トリゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-テトラ-1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5、5-ジメチル-2-ダントイン-3-イル、1-ベンジル-2-ダントイン-3-イル、5、5-ジメチルオキサゾリジン-2、4-ジイン-3-イル、ピリン等)、アゾ基(4-メトキフェニルアゾ、4-ビニルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

【0062】Zは置換アリール基を表し、好ましくは炭素数6～60で、該アリール基の置換基としては、上述した基が挙げられる。好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。Zは、特に、少なくとも、2位にハロゲン原子またはアルコキシ基が置換したフェニル基(環フェニル基)またはさらに3～6位に置換基を有してもよく、特に5位に置換基を有する場合が好ましい)が好ましい。更に好ましくは、2位にアルコキシ基が、5位に置換基が置換したフェニル基である。

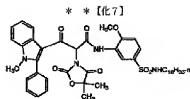
【0063】前記一般式(Y-1)で表される、本発明に好ましく使用されるカブラーは、Y、Zを介して二重体以上の多量体形成してもよく、また、高分子鎖に結合してもよい。以下に一般式(Y-1)で表される、本発明に好ましく使用されるカブラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。



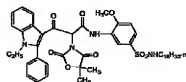
【0084】

29

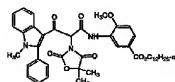
(Y-1)



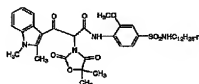
(Y-2)



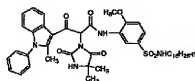
(Y-3)



(Y-4)



(Y-5)

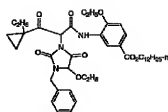


【0085】

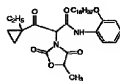
【化8】

(17)

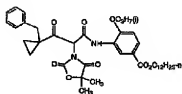
(Y-6) 31



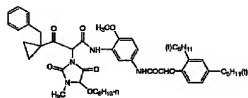
(Y-7)



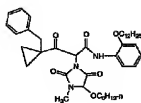
(Y-8)



(Y-9)



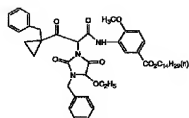
(Y-10)



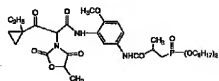
【0066】

【0069】

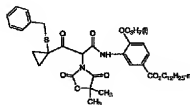
(Y-11) 33



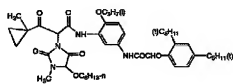
(Y-12)



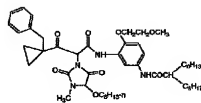
(Y-13)



(Y-14)



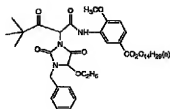
(Y-15)



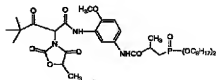
【0067】

【図10】

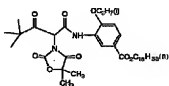
(Y-16) 35



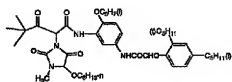
(Y-17)



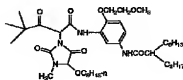
(Y-18)



(Y-19)



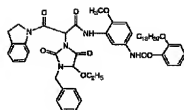
(Y-20)



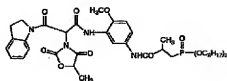
【0068】

【化 1 1】

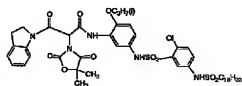
(Y-21) 37



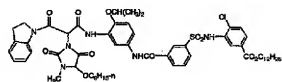
(Y-22)



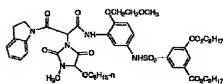
(Y-23)



(Y-24)



(Y-25)

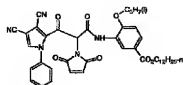


[0069]

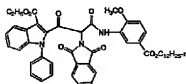
[化12]

39

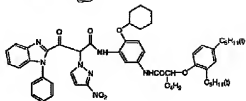
(Y-26)



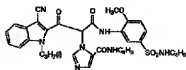
(Y-27)



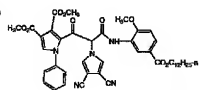
(Y-28)



(Y-29)



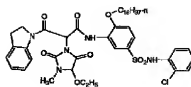
(Y-30)



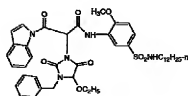
【0070】

【化13】

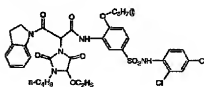
41  
(Y-31)



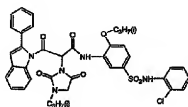
(Y-32)



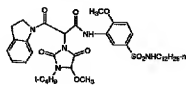
(Y-33)



(Y-34)

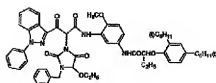


(Y-35)

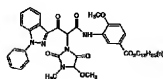


{0071}

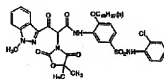
40 【化14】

43  
(Y-36)

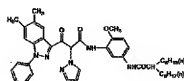
(Y-37)



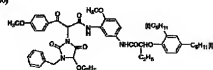
(Y-38)



(Y-39)



(Y-40)

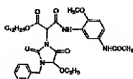


【0072】

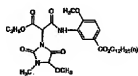
【化15】



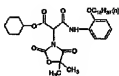
(24)

45  
(Y-41)

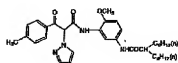
(Y-42)



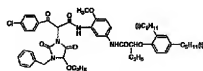
(Y-43)



(Y-44)

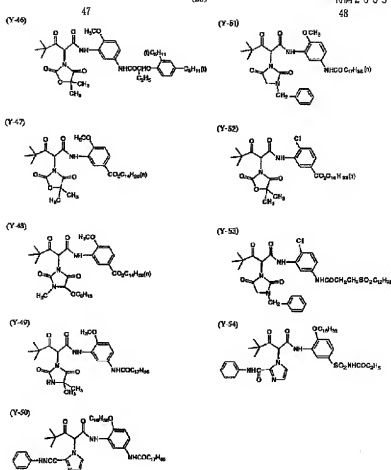


(Y-45)



[C 073]

[化16]



【0074】本発明のイエローカブラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤において、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ モルの範囲で用いることができる。また、イエロー画像形成における本発明のイエローカブラーの塗布層に対する塗布量は、モル量にて、2倍～10倍が好ましく、より好ましくは、3倍～8倍、最も好ましいのは、4倍～6倍である。また、本発明のイエローカブラーは、他の種類のイエローカブラーや色相調節等のために、マゼンタカブラーやシアンカブラーと併用することもできる。本発明のマゼンタ画像形成露光中に含まれるマゼンタカブラーは、高沸点溶媒等の媒体中に、本発明の濃縮主成分と反応したマゼンタ画像が本発明の分光吸収を与えるように使用できるカブラーであれば良い。好ましいマゼンタカブラーは、下記一般式で表される(M)で表されるマゼンタカブラーである。

【0075】

【化17】

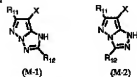


【0076】式中、R<sub>1</sub>は、水素原子または、置換基を表す。Zは、窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（結合環を含む）を有してよい。Xは、水素原子若しくは現像主剤の酸化物と反応して縮合する基を表す。以下、本カブラーについて詳細に説明する。式(M)で表されるカブラー価格のうち好ましい価格は、1H-ベンゾ[1,5-b]1,2,4-トリアゾ

ール、1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾールであり、それぞれ式(M-1)及び式(M-2)で表される。

【0077】

【化17】



【0078】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、置換基を表し、 $X$ は、水素原子若しくは、環状主鎖の酸化物と反応して離脱する基を表す。

【0079】これらの式における置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ について詳しく説明する。 $R_1$ は、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子）、アルキル基（炭素数1~60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、n-ブチル、t-ブチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンミドプロピル）、アルケニル基（炭素数2~60。例えば、ビニル、アリル、オレイル）、シクロアルキル基（炭素数5~60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、1-イソグダニル、シクロデシル）、アリール基（炭素数6~60。例えば、フェニル、p-トリル、n-ブチル）、アシルアミノ基（炭素数2~60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2'), 4'-ジ-アミルアミノ（キシ）ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド）、スルホンアミド基（炭素数1~60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、ウレイド基（炭素数2~60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ）、ウレタン基（炭素数2~60。例えば、デシルオキシカルボニルアミノ、フェニルオキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ）、アルコキシ基（炭素数1~60。例えば、メトキシ、エトキシ、プロキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（炭素数6~60。例えば、フェノキシ、2,4-ジ-アミルフェノキシ、4-エチルフェノキシ、4-ジ-アミルフェノキシ、アルキルチオ基（炭素数1~60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、n-ブチルチオ、ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（炭素数6~60。例えば、フェニルチオ、4-トシルフェニルチオ）、アシル基（炭素数1~60。例えば、アセチル、ベンゾイル、p-ナイル、ドデカノイル）、スルホニル基（炭素数1~60。例えば、メタンスルホニル、ブタ

ンスルホニル、トルエンスルホニル）、シアノ基、カルバモイル基（炭素数1~60。例えば、N、N-ジシクロヘキシルカルバモイル）、スルファモイル基（炭素数0~60。例えば、N、N-ジメチルスルファモイル）、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基（炭素数1~60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ）、アリールアミノ基（炭素数6~60。例えば、フェニルアミノ、n-ブチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ）、炭素置換基（炭素数0~60。好ましくは、環状主鎖のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも置換成原子として含むものがさらに好ましく、環長数3~8、より好ましくは5~6であり、例えば、Yで挙げた）、アシルオキシ基（炭素1~60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリスチルオキシ、ペンゾイルオキシ）などが挙げられる。

【0080】上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。これらの置換基のうち、好ましいR<sub>1</sub>としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

【0081】 $R_2$ は、 $R_1$ について例示した置換基が挙げられ、好ましい置換基として、アルキル基、アリール基、ヘテロ置換基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましいのは、アルキル基であり、アルキル基の中でも分岐アルキル基が好ましい。分岐アルキル基の場合、置換アルキル基でも構わない。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。

【0082】 $X$ は、水素原子、または環状主鎖の糖化体との脱離で置換する基を表し、該基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、アルコキシ基（エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピロキシ、メタンスルホニルメトキシ、パーフルオロプロポキシ等）、アリールオキシ基（4-カルボキシフェノキシ、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等）、アシルオキシ基（アセトキシ、ベ

ンゾイルオキシ等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等)、アシルアミノ基(ヘプタフルオロブチルアミノ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アルキルチオ基(2-カルボキシエチルチオ等)、アリールチオ基(2-オクテノキシ-5-1-オクチルフェニルチオ、2-(2, 4-ジ-1-アミルフェニル)ブチルアミノフェニルチオ等)、炭素置換基(1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等)、炭素置換基(2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等)、5員もしくは6員の含窒素複素環基(1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5-ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5-ジメチルオキサゾリジノン-2, 4-ジオン-3-イル、プリン等)、アゾ基(4-メトキシフェニ

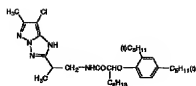
ルアゾ、4-ビパロイルアミノフェニルアゾ等)等を挙げることができる。

【0083】Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に置換原子で結合する5員若しくは、6員の含酸素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、ハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基、または、1-ピラゾリル基である。もっとも好ましいXは、ハロゲン原子で、中でもクロル原子である。

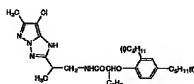
【0084】前記一般式(M-1)、(M-2)で表される本発明に使用されるカプラーは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。また、より好ましいカプラーは、(M-1)で表されるカプラーである。以下に一般式(M-1)、(M-2)で表される、本発明に好ましく使用されるカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0085】

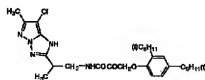
【化19】



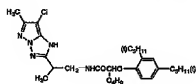
(M-2)



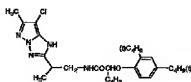
(M-3)



(M-4)

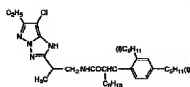


(M-5)

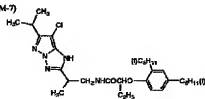


55

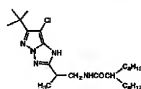
(M-6)



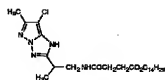
(M-7)



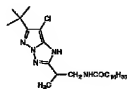
(M-8)



(M-9)

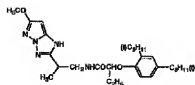


(M-10)

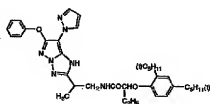


[0087]

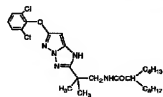
[021]

57  
(M-11)

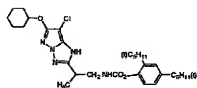
(M-12)



(M-13)



(M-14)

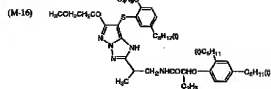


(M-15)

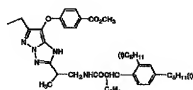


【0088】

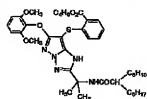
【化22】



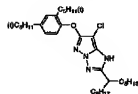
(M-17)



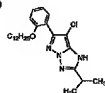
(M-18)



(M-19)



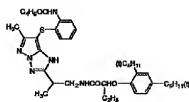
(M-20)



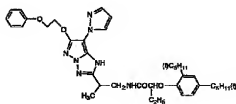


51

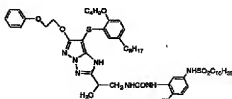
(M-21)



(M-22)



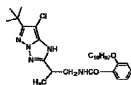
(M-23)



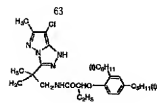
(M-24)



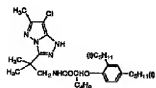
(M-25)



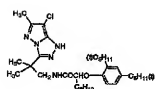
(M-26)



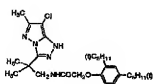
(M-27)



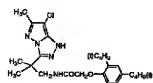
(M-28)



(M-29)

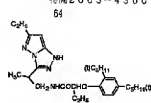


(M-30)

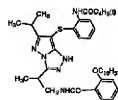


[0091]  
[125]

(M-31)



(M-32)



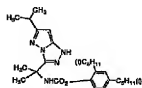
10

(M-33)



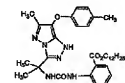
20

(M-34)



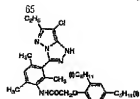
30

(M-35)

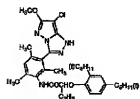


[0092]  
[126]

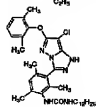
(M-36)



(M-37)



(M-38)



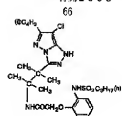
(M-39)



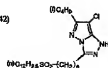
(M-40)



(M-41)

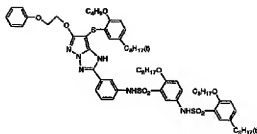


(M-42)

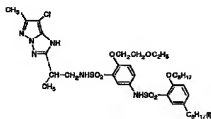


[0093]

[0277]

67  
(M-43)

(M-44)



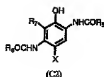
【0094】マゼンタカブラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤において、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ ～ $1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-3}$ ～ $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。また、マゼンタカブラーにおける本発明のマゼンタカブラーの塩有量に対する塩有量は、モル量にて、3倍～10倍が好ましく、より好ましくは、4倍～9倍、最も好ましいのは、5倍～8倍である。また、本発明のマゼンタカブラーは、他の種類のマゼンタカブラーや色相調整等のために、シアンカブラーやイエローカブラーとも併用することもできる。特にイエローカブラーの場合は、併用する方が特に好ましい。イエローカブラーの使用量は、マゼンタカブラーに対し、モル量で、20%～40%併用するのが好ましい。好ましいシアンカブラーについては、一般式(C1)、一般式(C2)で表される。

【0095】

【化28】



(C1)



(C2)

30

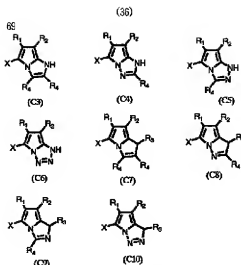
【0096】式中、Zaは、-NH-または、-CH(R1)-を表し、Zb及びZcは、それぞれ-C(R1)=、または、-N=を表す。R1、R2及びR3は、それぞれハメットの置換基定数σ値が0、2以上、1、0以下の電子吸引性基を表す。但し、R1は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に2つのR1が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。R2、R3は、置換基を表す。R1は、水素原子若しくは、置換基を表す。Xは、水素原子または、取換主鎖の酸化物とのカップリング反応時の離脱可能な基を表す。

【0097】以下、本カブラーについて詳細に説明する。本発明の一般式(C1)において具体的には、下記一般式(C3)～(C10)で表わされる。

【0098】

【化29】

40



【0099】式中、 $R_1 \sim R_6$ 、及び $X$ は、一般式(C1)におけるそれぞれと同義である。なお、ここで、(C3)および(C7)において、複数の $R_i$ は同一でも異なってもよい。

【0100】本発明において、一般式(C3)、(C4)、(C5)、(C8)で表されるシアンカブラーが好ましく、特に(C4)で表されるシアンカブラーが好ましい。一般式において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ で表わされる置換基は、ハメットの置換基定数 $\sigma$ が、0.20以上1.9以下の電子吸引性基である。好ましくは、 $\sigma$ が、0.2以上0.8以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数は $\sigma$ 値が $\sigma$ 値と $\sigma^+$ 値があり、これらの値は多くの一般的な反応に適用できるが、例えば、J. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1975年(McGraw-Hill)や「化学の領域」122号、96-103頁、1979年(南江堂)「Chemical Review」91巻、165頁-195頁、1991年に詳しい。

【0101】本発明において $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、ハメットの置換基定数値によって限定されるが、これらの成素に置換の文献照知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含される事は勿論である。 $\sigma$ 値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基である具体例として、デシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィン基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル

基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有する事が可能な基は、後述する $R_4$ で挙げような置換基を更に有していてもよい。

【0102】 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。 $R_1$ と $R_2$ の組み合わせとして好ましくは、 $R_1$ がシアノ基で、 $R_2$ がアルコキシカルボニル基の時である。

【0103】 $R_4$ は、水素原子もしくは、置換基を表し、例えば、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子)、アルキル基(炭素数1~60。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、t-オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル)、アルケニル基(炭素数2~60。例えば、ビニル、アリル、オレイル)、シクロアルキル基(炭素数3~60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、シクロドデシル)、アリール基(炭素数6~80。例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル)、アルキルアミノ基(炭素数2~60。例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-「2', 4'-ジ-「エチルフェノキシ」」ブタンアミド、ペンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基(炭素数1~60。例えば、メタンオキシブタンアミド、オクタンスルホンアミド、ペンゼンスルホンアミド)、ウレイド基(炭素数2~60。例えば、デニルアミノカルボニルアミノ、ジ-「n-オクチルアミノ」カルボニルアミ

【C108】Rの好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、上に挙げた置換基が挙げられる。

【C109】一般式(C1)において、Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキルもしくは、アリールオキシ、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基である。特に好ましくは、カルバモイルオキシ基、置換アリールオキシ基である。最も好ましいXは、カルバモイルオキシ基である。

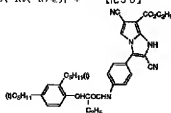
50

73

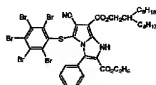
【0110】一般式(C2)において、Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基であり、特に好ましい置換基としては、ハロゲン原子であり、中でもクロル原子である。

【0111】前記一般式(C1)、(C2)で表されるカプラーは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>を介 \*

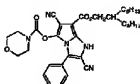
(C-1)



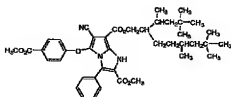
(C-2)



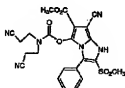
(C-3)



(C-4)



(C-5)



【0113】

【化31】

74

\* して二重株以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。以下に一般式(C1)、(C2)で表される、本発明に好ましく使用されるカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

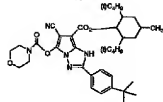
【0112】

【化30】

【0114】  
【化32】

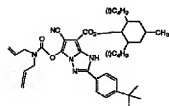
(C-6)

75



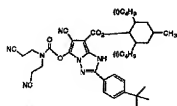
(C-7)

10



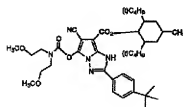
(C-8)

20



(C-9)

30



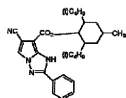


(40)

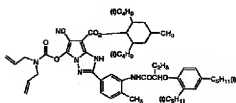
特開2003-43604

77  
(C-10)

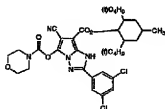
78



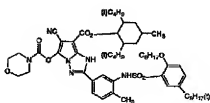
(C-11)



(C-12)

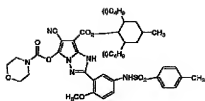


(C-13)



[0115]

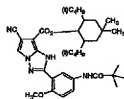
【化33】

CN1C=NC2=C1C(=C(C=C2)C(=O)OCC3=CC=C(C=C3)C)C(=O)OCC4=CC=C(C=C4)CCC1=CC=C(C=C1C(=O)N2C(=O)N(C2)C(=O)N(C)C)C(=O)N(C)CCc1ccc(cc1C(=O)NCC2=NC(=C(C(=O)N3C=NC(=C3C(=O)N4C=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6)C7=CC=CC=C7)C8=CC=CC=C8)C9=CC=CC=C9)C10=CC=CC=C10

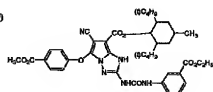
【0116】

【化3 4】

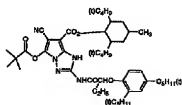
81  
(C-18)



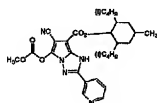
(C-19)



(C-20)



(C-21)

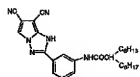


【0117】

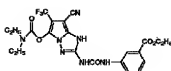
【化35】

83  
(C-22)

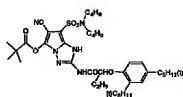
84



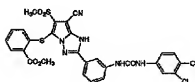
(C-23)



(C-24)



(C-25)



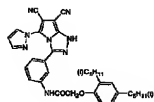
[0118]

[化36]

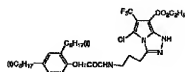
85  
(C-26)

(44)

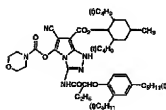
特開2003-43604  
86



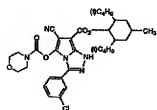
(C-27)



(C-28)



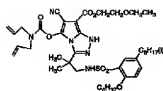
(C-29)



[0119]  
[化37]

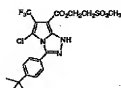
(C-30)

87

【0120】  
【化38】

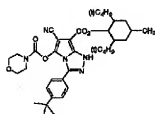
(C-31)

10



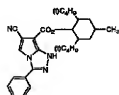
(C-32)

21



(C-33)

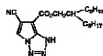
30



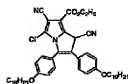
(46)

特開2003-43604

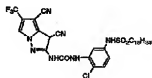
90

89  
(C-34)

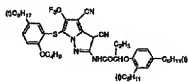
(C-35)



(C-36)



(C-37)



【0121】

【化38】

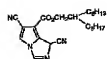
(47)

特開2003-43604

92

(C-38)

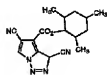
51



【0122】

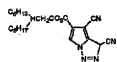
【(240)】

(C-39)



10

(C-40)



20

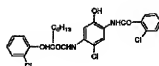
(C-41)



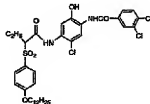
30



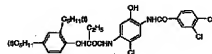
33  
(C-42)



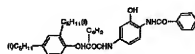
(C-43)



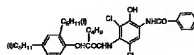
(C-44)



(C-45)



(C-46)

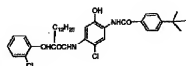


[0123]

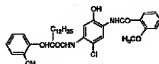
40 【化41】

(48)

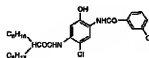
特開2003-43504  
94

95  
(C-47)

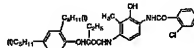
(C-48)



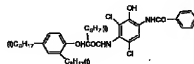
(C-49)



(C-50)



(C-51)



【0124】シアンカブラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤において、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-1} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-6}$ モルの範囲で用いることができる。また、シアン画像形成膜における本発明のシアンカブラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、3倍～10倍が好ましく、より好ましくは、4倍～9倍、最も好ましいのは、5倍～8倍である。また、本発明のシアンカブラーは、他の種類のシアンカブラーや色相調整等のために、イエローカブラーやマゼンタカブラーとも併用することもできる。本発明のカブラーを本発明のカラータン材料に含有せしめるには、通常のカブラー等の写真用物質において用いられ

る公知の技術が適用できる。カブラーを高濃度の溶液に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀含有層に添加するのが好ましい。この時必要に応じてハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤、褪色防止剤、波長調整剤、感度増進剤、屈折率調整剤等を併用してもよい。

【0125】本発明の感光材料におけるイエロー、マゼンタ及びシアン画像形成層は支持体上に順層塗布され、支持体からの順層はどのような順番でもよい。必要に応じて、アンチハレーション剤、中黒剤、フィルタ層、保護層等を配置することができる。カブラーやその他の有機化合物を感光材料に添加するに水中油乳化

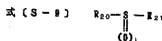
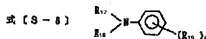
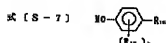
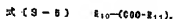
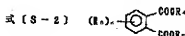
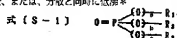
分散液を用いる場合は、通常、約50℃以上の水不溶性高温点有機溶媒に、必要に応じて低沸点及び/又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散する。分散手段としては、攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロッジェットミキサー、超音波分散機を用いることができる。分散液、または、分散と同時に低沸\*

\* 点有機溶媒を除去する工程を入れてよい。以下に本発明に用いられる高温点有機溶媒について説明する。本発明に用いられる高温点有機溶媒は好ましくは、下記の式

[S-1] ~ [S-9] により表される。

[0126]

[化42]



【0127】式〔S-1〕においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表す。また、a、b、cはそれぞれ独立に0または1を表す。式〔S-2〕においてR<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表し、R<sub>c</sub>はハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、dは0~3の整数を表す。dが複数のとき、複数のR<sub>d</sub>は同じでも異なってもよい。式〔S-3〕においてArはアリール基を表し、eは1~6の整数を表し、R<sub>1</sub>はe個の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した

炭化水素基を表す。式〔S-4〕においてR<sub>a</sub>は脂肪族基を表し、fは1~8の整数を表し、R<sub>2</sub>はf個の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0128】式〔S-5〕においてgは2~6の整数を表し、R<sub>10</sub>はg個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表し、R<sub>11</sub>は脂肪族基またはアリール基を表す。式〔S-6〕においてR<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基またはアリール基を表す。Xは-CO-または-SO<sub>2</sub>-を表す。R<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>またはR<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>は互いに結合して環を形成していてもよい。式〔S-7〕においてR<sub>15</sub>は脂肪族基、アルコ

キシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 $R_m$  はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 $i$  は0~3の整数を表わす。 $h$  が複数のとき、複数の $R_m$  は同じでも異なってもよい。

【0129】式【S-8】において $R_n$  及び $R_s$  はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わし、 $R_m$  はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 $i$  は0~4の整数を表わす。 $h$  が複数のとき、複数の $R_m$  は同じでも異なってもよい。式【S-9】において $R_m$  及び $R_s$  は脂肪族基またはアリール基を表わす。 $j$  は1または2を表わす。

【0130】式【S-1】~【S-9】において $R_1$ ~ $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ ~ $R_n$  が脂肪族基または脂肪族基を含む基であるとき、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでも置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等がある。式【S-1】~【S-9】において $R_1$ ~ $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ ~ $R_n$  が置換脂肪族基、すなわちシクロアルキル基であるか、またはシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は3~8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等がある。

【0131】式【S-1】~【S-9】において $R_1$ ~ $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ ~ $R_n$  がアリール基またはアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の脂肪族基で置換されていてもよい。式【S-3】、【S-4】、【S-5】において $R_1$ 、 $R_2$ または $R_3$  が炭化水素基であるとき炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。次に本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

【0132】式【S-1】において $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は総炭素原子数（以下C数と略す）1~24（好ましくは

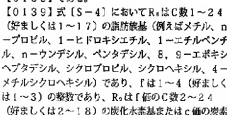
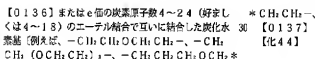
4~18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ペンシル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）またはC数6~24（好ましくは6~18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシカル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b、cはそれぞれ独立に0または1であり、好ましくはa、b、cすべて1である。

【0133】式【S-2】において $R_4$ 及び $R_5$ はC数1~24（好ましくは4~18）の脂肪族基（例えば前記 $R_1$ について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）またはC数6~24（好ましくは6~18）のアリール基（例えば前記 $R_1$ について挙げたアリール基、4-エチルフェニル、4-エチルシクロフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, 4-ジエチルフェニル、2, 4, 4-ジエチルベンチルフェニル）であり、 $R_6$ はハロゲン原子（好ましくはCl）、C数1~18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ドデシル）、C数1~18のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクタデコキシ、メトキシエトキシ、ベンジロキシ）、C数6~18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェニルオキシ、4-エチルフェノキシ）またはC数2~19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）またはC数6~25のアリールオキシカルボニル基であり、dは0または1である。

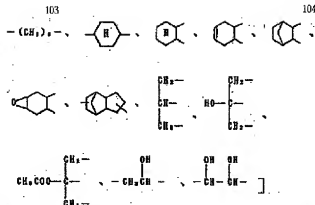
【0134】式【S-3】において $R_1$ はC数6~24（好ましくは6~18）のアリール基（例えばフェニル、4-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、bは1~4（好ましくは1~3）の整数であり、 $R_2$ はe前のC数2~24（好ましくは2~18）の炭化水素基（例えば前記 $R_1$ について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、-C(H)<sub>2</sub>-、

【0135】

【化43】



【0140】式【S-5】においてgは2~4(好ましくは2または3)であり、R<sub>10</sub>はg価の炭化水素基(例えば、-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、  
【0141】  
【化45】



【0142】であり、 $R_n$  はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R<sub>1</sub>について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0143】式（S-6）において $R_m$  は水素原子、C数1～24（好ましくは3～20）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2, 4-ジ-1-ペンチルフェノキシメチル、4-1-オクチルフェノキシメチル、3-（2, 4-ジ-1-ブチルフェノキシ）プロピル、1-（2, 4-ジ-1-ブチルフェノキシ）プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記A<sub>1</sub>について挙げたアリール基）であり、 $R_n$  及び $R_m$  は水素原子、C数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル）またはC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル）である。 $R_n$  と $R_m$  とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 $R_n$  とXとが互いに結合してピロリジン環を形成してもよい。Xは-CO-または-SO<sub>2</sub>-であり、好ましくはXは-CO-である。

【0144】式（S-7）において $R_n$  はC数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族基（例えばメチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、1-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、C数2～24（好ましくは5～17）のアロコキカルボニル基（例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシル

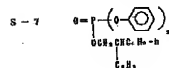
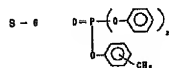
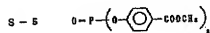
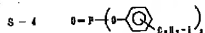
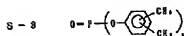
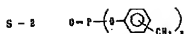
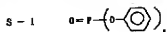
オキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル）C数1～24（好ましくは1～18）のアロキシルスルホニル基（例えばメチルスルホニル、n-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル）、C数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）またはシアノ基であり、 $R_n$  はハロゲン原子（好ましくはCl）、C数1～24（好ましくは1～18）のアロキシル基（例えば前記R<sub>1</sub>について挙げたアロキシル基）、C数3～18（好ましくは5～17）のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアロコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）またはC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-1-ブチルフェノキシ、p-1-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは0～2（好ましくは1または2）の整数である。

【0145】式（S-8）において $R_n$  及び $R_m$  は前記R<sub>1</sub> 及び $R_n$  と同じであり、 $R_n$  は前記R<sub>1</sub> と同じである。式（S-9）において $R_n$ 、 $R_m$  は前記R<sub>1</sub>、 $R_n$  及び $R_m$  と同じである。jは1または2を表わし、好ましくはjは1である。以下に本発明において用いられる高沸点有機溶媒の具体例を示す。

【0146】

【化46】

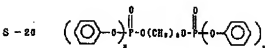
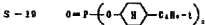
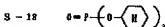
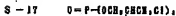
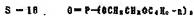
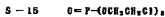
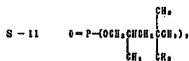
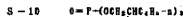
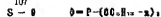
式 (S-1) で表わされる化合物



【0147】

【化47】

107

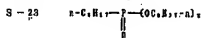
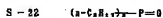
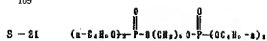


[0148]

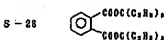
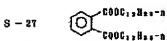
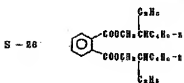
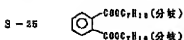
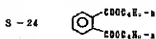
[0148]



109



式〔S-2〕で表わされる化合物

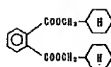


【0149】

【化48】

111

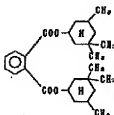
S-28



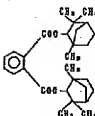
S-30



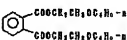
S-31



S-32



S-33

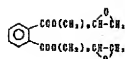


【0150】

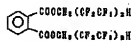
【化50】

113

S-84



S-85



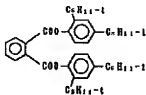
S-86



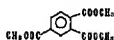
S-87



S-88



S-89

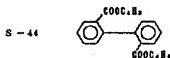
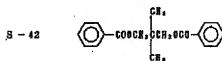
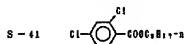
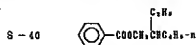


【0151】

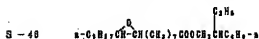
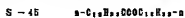
【化51】

115

式(S-3)で表わされる化合物

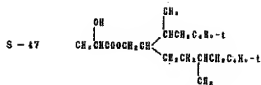


式(S-4)で表わされる化合物



[0152]

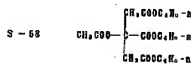
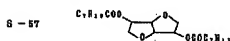
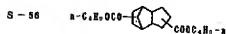
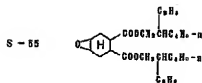
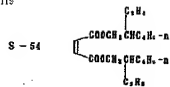
[化52]



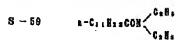
式(S-5)で表わされる化合物



119



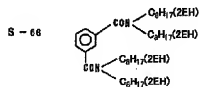
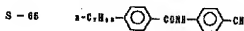
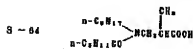
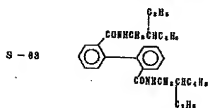
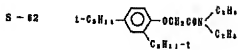
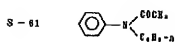
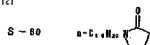
式(S-6)で表わされる化合物



【0154】

【化54】

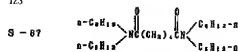
121



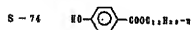
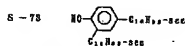
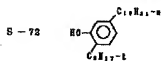
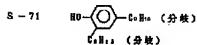
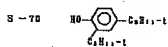
【0155】

【155】

123



式〔S-7〕で表わされる化合物

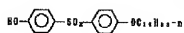


[0156]

[056]

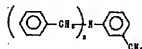


S-75

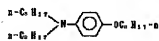


式(S-8)で表わされる化合物

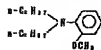
S-76



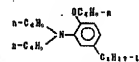
S-77



S-78

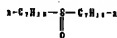


S-79



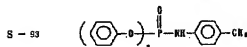
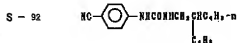
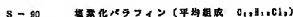
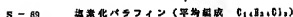
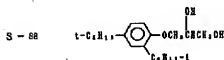
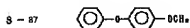
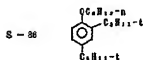
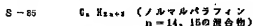
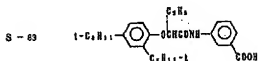
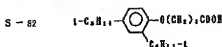
式(S-9)で表わされる化合物

S-80



S-81





【0158】ここで、本発明のイエロー画像形成剤に用いるイエローカプラーと併用する高沸点溶媒は、式【S-1】、式【S-4】、式【S-5】で表される化合物が好ましく、最も好ましいのは、式【S-1】のR<sub>1</sub>。

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>が脂肪族基の化合物である。また、好ましい高

沸点有機溶媒の使用量は、イエローカブラーに対し、質量で、1~4倍が好ましく、更に好ましくは、1~3倍である。本発明のマゼンタ画像形成層に用いるマゼンタカブラーと併用する高沸点溶媒は、式〔S-1〕、式〔S-4〕、式〔S-5〕で表される化合物が好まし

く、最も好ましいのは、式〔S-1〕のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が脂肪族基の化合物である。また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、マゼンタカブルーに対し、質量で、2～5倍が好ましく、更に好ましくは2.5～5倍である。

【0159】本発明のシアン顔料形成に用いるイネーカブルーと併用する高沸点溶媒は、式〔S-1〕～式〔S-5〕で表される化合物が好ましい。更に好ましいのは、式〔S-1〕と式〔S-5〕の化合物である。また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、カブルーに対し、質量で、1～5倍が好ましく、更に好ましくは、2～4倍である。感光材料に用いられる写真用添加剤の分散や塗布時の表面張力調整のため用いられる界面活性剤として好ましい化合物としては、1分子中に炭素数8～30の炭化水素基とスルホ基又はその塩を含有するものが挙げられる。具体的には、特開昭64-26854号に記載のA-1～A-11が挙げられる。又、アルキル基に非炭素原子置換した界面活性剤も好ましく用いられる。これらの分散度は、通常、ハロゲン化銀乳剤を含有する塗布液に添加されるが、分散後、塗布液に添加される迄の時間、及び塗布後に添加後塗布迄の時間は短い方がよく、共に10時間以内が好ましく、3時間以内、20分以内がより好ましい。

【0160】感光材料には、現像主薬酸化物と反応する化合物を感光剤と感光剤の間に添加して色漏りを防止したり、又、ハロゲン化銀乳剤層に添加してカブリ等を改善することが好ましい。このための化合物としてはハイドロキノン誘導体が好ましく、更に好ましくは、2,5-ジエーオクタールハイドロキノンのようなジアルキルハイドロキノンである。特に好ましい化合物は、特開平4-133056号に記載の一般式Iで示される化合物であり、同頁13～14頁に記載の化合物II-1～II-14及び17頁に記載の化合物Iが挙げられる。

【0161】又、感光材料中に紫外線吸収剤を添加してステックカブリを防止したり、色変色の耐光性を改良することが好ましい。好ましい紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール類が挙げられ、特に好ましい化合物としては特開平1-250944号に記載の一般式III-3で示される化合物、特開昭64-66646号に記載の一般式IIで示される化合物、特開昭63-187240号に記載のR<sup>1</sup>-V-1～R<sup>1</sup>-V-27、特開平4-1533号に記載の一般式Iで示される化合物、特開平5-166144号に記載の一般式(I)、(II)で示される化合物が挙げられる。

【0162】感光材料に油溶性染料や顔料を含有すると白地性が改良され好ましい。油溶性染料の代表的具体例は、特開平2-842号の(8)～(9)頁に記載の化

合物1～27が挙げられる。感光材料にはバインダーとしてゼラチンが好ましく使用される。特にゼラチンの着色成分を除去するためにゼラチン抽出液に過酸化水素処理を施したり、原料のオseinに対し過酸化水素処理を施したものを抽出したり、着色のない原料から製造されたオseinを用いることで、透過率を向上したゼラチンが好ましい。ゼラチンはアルカリ処理オseinゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、変性ゼラチンの何れでもよく、特にアルカリ処理オseinゼラチンが好ましい。

【0163】ゼラチンの透過率は、10%溶液を制作し分光光度計にて420nmで透過率を測定した時に、70%以上であることが好ましい。ゼラチンのゼリー強度(ハゲ一値による)は、好ましくは250以上であり、特に好ましくは270以上である。ゼラチンの総遊離バインダーに対する比率は特に制限はないが、多い比率で使用する方が好ましく、具体的には少なくとも20～100%の比率で使用する事で好ましい効果を得られる。

【0164】本発明の感光材料の画像形成原理に含有されるゼラチン量の総量は、11g/m<sup>2</sup>未満であることが好ましい。下限については特に制限はないが、一般的に、特性又は写真性面の面から3.0g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。ゼラチン量は、ハゲ一値に記載された水分の測定法で11.0%の水分を含有したゼラチンの質量に換算して求められる。

【0165】ゼラチンに代換されるバインダーの硬膜剤としては、ビニルアルコール型硬膜剤やコロイドシリコン型硬膜剤を単独又は併用して使用することが好ましい。具体的には特開昭61-249054号、同61-245153号等に記載の化合物を使用することが好ましい。又、写真性面や画像保存性に悪影響する微粒子の発生を防ぐため、コロイド中に特開平3-157546号に記載のような防曇剤及び抗菌剤を添加することが好ましい。

【0166】特に、本発明においては、反屈折率媒体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子にドープされる貴族金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアン、マゼンタ、イエローカブリ防止剤や色変防止剤、染料(着色剤)、ゼラチン類、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについて、下記表1～2の特許に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0167】

【表1】

表1

| 要 素                | 特開平7-104448号     | 特開平7-77775号      | 特開平7-301895号                           |
|--------------------|------------------|------------------|--|
| 反射型体内              | 第1層12行目～12層18行目  | 第35層13行目～44層1行目  | 第5層40行目～9層26行目                         |
| ハロゲン化銀光沢剤          | 第72層29行目～74層18行目 | 第44層30行目～49層29行目 | 第77層48行目～89層28行目                       |
| 銀塩金属イオン媒           | 第74層18行目～同層44行目  | 第49層30行目～47層5行目  | 第89層28行目～81層9行目                        |
| 銀塩金属または<br>カプラー防止層 | 第75層9行目～同層18行目   | 第47層50行目～同層17行目  | 第81層11行目～83層15行目<br>(第82層15行目～83層15行目) |
| 化学増感剤<br>(分光増感剤)   | 第74層45行目～75層6行目  | 第47層7行目～同層17行目   | 第81層6行目～同層17行目                         |
| 分光増感剤<br>(分光増感剤)   | 第75層16行目～76層45行目 | 第47層30行目～49層9行目  | 第81層21行目～82層18行目                       |
| シアンカプラー            | 第12層22行目～39層45行目 | 第49層30行目～48層16行目 | 第89層48行目～89層18行目                       |
| イエローカプラー           | 第39層46行目～63層3行目  | 第48層17行目～同層30行目  | 第89層17行目～同層30行目                        |
| マゼンタカプラー           | 第63層4行目～同層18行目   | 第48層3行目～44層11行目  | 第44層12行目～77層48行目と89層30行目～同層48行目        |
| カプラーの乳化分散法         | 第71層3行目～72層11行目  | 第44層30行目～同層48行目  | 第77層48行目～同層48行目                        |

【0168】

表2

\* \* 【表2】

| 要 素                  | 特開平7-104448号     | 特開平7-77775号                    | 特開平7-301895号     |
|----------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| 色再現性増進剤<br>(375nm以上) | 第38層50行目～70層9行目  | 第41層50行目～42層13行目               | 第77層48行目～89層48行目 |
| 緑色防止剤                | 第70層10行目～71層2行目  |                                |                  |
| 染料(青色系)              | 第71層45行目～78層11行目 | 第71層45行目～13層48行目と89層3行目～同層48行目 | 第9層27行目～13層10行目  |
| ゼラチン膜                | 第78層46行目～同層48行目  | 第13層49行目～46層20行目               | 第46層13行目～同層19行目  |
| 感光材料の層構成             | 第38層11行目～同層28行目  | 第44層2行目～46層55行目                | 第31層38行目～32層38行目 |
| 感光材料の組成成分            | 第72層12行目～同層48行目  |                                |                  |
| 主光線光                 | 第76層6行目～77層41行目  | 第48層7行目～50層2行目                 | 第38層48行目～49層12行目 |
| 現像液中の保護剤             | 第38層16行目～49層22行目 |                                |                  |

【0169】次に、前述したカラー写真感光材料を用いた本発明のカラー画像形成方法について説明する。本発明のカラー画像形成方法は、露光を露光時間が $10^{-5}$ ないし $10^{-6}$ 秒であり、更に該露光を同一露光層に対し少なくとも3回以上行うことを特徴とする。特に好ましくは露光時間が $10^{-5}$ ないし $10^{-6}$ 秒であり、露光時間が $10^{-5}$ ないし $10^{-6}$ 秒の場合は少なくとも8回の露光をすることが好ましい。光源としては、ガスレーザー、固体レーザー(LED)、LED(無機、有機)、スポット

なっているものも良いし、比較的強度の一定した台形になっているものも良い。特に、光源は1つでも良いが複数個の光源を並べたアレーが好ましい。

【0170】レーザーやLED及びそれらのアレーを光源として使用した露光方法、画像形成方法に関しては、特開平10-142752号、特開平11-242315号、特開2000-147723号、特開2000-246958号、特開2000-354174号、特開2000-206654号、欧州特許E P-1048976A等に詳細に記載されており、本発明において好ましく使用することができる。

【0171】より具体的には、以下の通りである。露光光源についての好ましい態様は、特開2000-147723号の段落番号0022号特開2000-206654号の段落番号0053、0059～0061、0064～0067に記載されており、本発明に好ましく適用される。露光光源のビームの形態および露光光斑のアレーの好ましい態様は、特開2000-147723号の段落番号0022～0023号特開2000-206654

の段落番号0025~0030に記載されており、本発明に好ましく適用される。露光時の生産性を向上させるためには、感光材料をドラムに巻きつけて走査露光する方法が優れている。その好ましい光源の構成は、特開2000-246958に記載のLEDアレーであり、或LEDアレーを有する特開2000-246958に記載の記録記録装置は本発明により好ましく適用される。またドラムに巻きつける方法については、特開2000-206654の段落番号0057~0058、0062~0063に記載されており、同様に本発明に好ましく適用される。また、欧州特許EP1048976Aに記載の方法でキャリブレーションを行い画像を安定に形成させることも好ましく、本発明に適用される。

【0172】本発明において一般に露光は走査露光にて行なわれ、光源を走査しても良いし感光材料を走査しても良い。またその両者を走査しても良い。1回の露光時間は、以下の式で定義される。

露光時間=スポット径/光源の移動速度 (または感光材料の移動速度)

ここで、スポット径とは、走査露光に使用される光源が露光時に移動する方向のスポットの径(半幅値、単位:  $\mu\text{m}$ )をいう。また光源の移動速度とは、走査露光に使用される光源が単位時間あたりに移動する速度(単位:  $\mu\text{m}/\text{秒}$ )をいう。一般に、スポット径は画素の径と同じである必要はなく、それより大きくても小さくても良い。本発明で言う露光回数とは、感光材料上の1点(画素)に対し同一露色性質に感ずる光の照射回数であり、複数回照射の場合にはその中で最大露光強度の露光に對し、1/5以上の強度の露光回数を言う。従って、1/5未満の露光や透光、スポット間の重なりは、回数に含まない。更に、1/2以上の強度を与える回数が3回以上、特に8回以上であることが好ましい。

【0173】以下に本発明に使用されるカラー複像液について説明する。本発明において発色現像液に使用される発色現像主薬は、一般式(1)によって表される化合物である。

一般式(1)

【化54】

【化55】



【0175】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は同じであっても、異なってもよく、また、 $R_1$ と $R_2$ が互いに結合して環を形成してもよい。 $R_2$ は置換基を表す。 $R_1$ 及び $R_3$ の置換または無置換のアルキル基は炭素数1~15が好ましく、より好ましくは炭素数1~10であり、最も好ましくは炭素数1~6であり、無置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ペンタデシルが挙げられる。置換アルキル基の置換基としては、一般式(M-1)における $R_m$ の置換基が挙げられる。本発明に好ましく用いられるのは、 $R_1$ 、 $R_4$ のうちの一方が水溶性基を有するものである。

【0176】水溶性基の具体例としては、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{C}(\text{H})_2\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{NHSO}_3^-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{C}(\text{H})_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{C}(\text{H})_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 $-\text{C}(\text{H})_2\text{NH}_2$  (ここで、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ0以上の整数を表す。)、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基等が好ましいものとして挙げられる。 $R_4$ の置換基としては、一般式(M-1)における $R_m$ の置換基が挙げられる。 $R_1$ のうち、好ましいのは置換又は無置換アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルミノ基であり、さらに好ましくは置換又は無置換アルキル基、最も好ましくは無置換アルキル基である。 $R_4$ の置換基のうち、部分構造に炭素原子を有する基は炭素数の総和が1~15が好ましく、より好ましくは、1~10、更に好ましくは、1~6、最も好ましくは1~3である。 $R_4$ の置換基として最も好ましいのはメチル基である。以下に一般式(1)で表される発色現像主薬の具体的例示化合物を示す。

【0177】

【化59】

(I-1)

•  $\text{H}_2\text{SO}_4$  •  $\text{H}_2\text{O}$ 

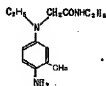
(I-2)

•  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

(I-3)

•  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

(I-4)

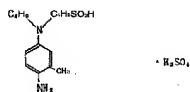
• 2  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}$ 

[0178]

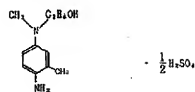
[160]

137

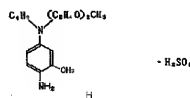
(1-5)



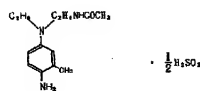
(1-6)



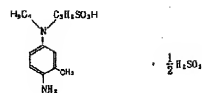
(1-7)



(1-8)



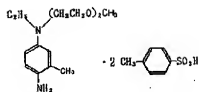
(1-9)



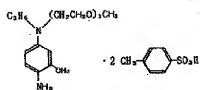
【0179】

【化61】

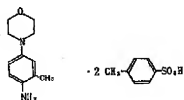
( 1 - 10 )



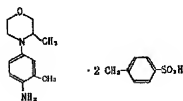
( 1 - 11 )



( 1 - 12 )



( 1 - 13 )



【0180】

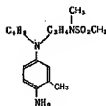
【化62】



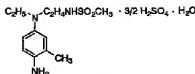
(1-14)



(1-15)



(1-16)



【0181】これらの中でも本発明に用いて特に好ましいのは(1-15)である。本発明に用いられる一般式(1)で表される化合物は、J. Am. Chem. Soc. (ジャーナル オブ アメリカ ケミカル ソサイエティー) 73巻3100頁に記載されている方法に従って合成することができる。

【0182】現像液中の全現像主薬のうち一般式(1)で表される化合物の含有率は、好ましくは55モル%以上であるが、更に好ましくは70モル%以上であり、より好ましくは80モル%以上であり、最も好ましくは90モル%以上である。一般式(1)で表される化合物の純色現像液への添加量は発色現像液1リットル当たり、 $5 \times 10^{-2}$ モル以上であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲であり、より好ましくは $1.5 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0183】本発明の感光材料の処理に適用される発色現像液には、前記第一級芳香族アミノ系発色現像剤に加えて、既知の現像液成分化合物を添加することができる。例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムをどのアルカリ剤、アルカリ金属塩基炭酸塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水酸化剤及び濃厚化剤などを

任意に含有することもできる。

【0184】発色現像液のpH値は、通常7以上であり、最も一般的には約10～約13である。発色現像液は通常15℃以上であり、一般的には20℃～50℃の範囲である。迅速処理のためには30℃以上で行うことが好ましい。また、発色現像時間は一般的には20秒～180秒の範囲で行われるのが好ましく、より好ましくは30秒～150秒である。本発明の感光材料は、親水性コロイド溶液中にこれらの発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして或いはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0185】また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、上記に例示した塩以外に、硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩でもよく、塩を形成していなくても良い。

【0186】また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。誘導体第一級芳香族アミノ系発色現像液の添加量は現像液1リットル当たり好ましくは約0.1g～約20g、更に好ましくは約0.5g～約10gの濃度である。本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくはpH9～12、より好ましくは8～11.0であり、

そのカラー現像液には、その他に感度の現像液成分の化合物を含ませることができる。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、五ホウ酸ナトリウム、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。緩衝剤のカラー現像液への添加量は、0.1モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1モル/リットル〜0.4モル/リットルであることが特に好ましい。その他、カラー現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈降防止剤として、あるいはカラー現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

【0187】以下に具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

- ・ニトリロ三酢酸
- ・ジエチレントリアミン五酢酸
- ・エチレンジアミン四酢酸
- ・トリエチレントリアミン六酢酸
- ・N, N, N'-トリメチレンホスホン酸
- ・エチレンジアミン-N, N, N', N'-ネトラメチレンホスホン酸
- ・1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸
- ・トランスシクロヘキサジアミン四酢酸
- ・ニトリロ三プロピオン酸
- ・1, 2-ジアミノプロパン四酢酸
- ・ヒドロキシエチルミノ二酢酸
- ・グリコールエーテルジアミン四酢酸
- ・ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸
- ・エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸
- ・2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸
- ・1-ヒドロキシエチルジアン-1, 1-ジホスホン酸
- ・N, N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上が用いてもよい。これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であればよい。例えば1リットル当たり0.1g〜10g程度である。カラー現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加することができる。

【0188】現像促進剤としては、特公37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許

第3, 813, 247号等に記載されるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号に開示されるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号、等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2, 610, 122号及び同4, 119, 462号記載のp-アミノフェニル類、米国特許第2, 494, 903号、同3, 128, 182号、同4, 230, 796号、同3, 253, 919号、特公昭41-11431号、米国特許第2, 482, 546号、同2, 596, 926号及び同3, 582, 346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-5201号、米国特許第3, 128, 183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3, 532, 501号等に記載されるホルムアルデヒドオリゴマー、フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。本発明においては、必要に応じて、任意のプリ防止剤を添加できる。カプリ防止剤としては、塩化ナトリウム、炭化カリウム、炭化カリウムの塩基アルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カプリ防止剤を使用できる。有機カプリ防止剤としては、例えばベンゾリチアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロベンゾリチアゾール、5-メチルベンゾリチアゾール、5-ニトロベンゾリチアゾール、5-クロロベンゾリチアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、エチダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの塩基塩基へテロ環化合物を代表例として挙げる事ができる。本発明に使用されるカラー現像液には、感光増白剤を含有するのが好ましい。感光増白剤としては、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物が好ましい。添加量は0〜5g/リットル、好ましくは0.1〜4g/リットルである。

【0189】又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加してもよい。本発明のカラー現像液の処理温度は20〜50℃、好ましくは30〜40℃である。処理時間は20秒〜5分、好ましくは30秒〜2分である。補光量は少ない方が好ましいが、感光材料1m<sup>2</sup>当たり20〜600mJ、好ましくは50〜300mJである。更に好ましくは100mJ〜200mJである。次に本発明に用いられる露光装置液において用いられる露光剤としては、いかなる露光剤を用いることができるが、特に該(III)の有機酸類（例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸類、アミノポリホスホン酸、ホスホノカ

ルボン酸および有機ホスホン酸などの鹽類)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸; 過硫酸塩; 過酸化水素などが好ましい。これらのうち、族 (III) の有機錯塩は近道処理と腐蝕防止の観点から特に好ましい。族 (III) の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、もしくは有機ホスホン酸またはそれらの塩を列挙すると、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサジアン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、リチウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸の族 (III) 錯塩が漂白力が高いことから好ましい。

【0190】これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄錯、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、酢酸第2鉄アンモニウム、炭酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、スホノカルボン酸などのキレート剤を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。錯塩体のなかでもアミノポリカルボン酸錯塩体が好ましく、その添加量は、0.01~1.0モル/リットル好ましくは0.95~0.50モル/リットルである。

【0191】漂白定着剤には、本発明のハロゲン化チオソシアン酸アンモニウムなどのチオソシアン酸塩の他に漂白促進剤として種々の化合物を併せて用いることができる。例えば、米国特許第3, 893, 858号明細書、ドイツ特許第1, 290, 812号明細書、特許第53-95630号公報、リサーチ・ディスコープジャーナル17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物や、特公第45-8506号、特開第52-20832号、同53-32735号、米国特許3, 706, 561号等に記載のチオ尿素系化合物、漂白力が優れる点で好ましい。その他、本発明に用いられる漂白定着剤には、必要に応じて硫酸、酢酸、メタ硫酸ナトリウム、硫酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜硫酸、硝酸、硝酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸などのpH緩衝能を有する1価または無価酸、右酸塩およびこれらのアルカリ金属またはアンモニウム塩または、硫酸アンモニウム、グアニジンなどの重酸塩添加剤などを添加することができる。

【0192】本発明に係る漂白定着剤に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩; チオシアン酸ナ

トリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩; エチレンジアミングリコール酸、3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素系などの水溶性のハロゲン化錯形成剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開第55-155354号に記載された定着剤と多量の活性化カリウムの如きハロゲン化合物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着剤等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1リットルあたりの定着剤の量は、0.3~2モル/好ましくは、更に好ましくは0.5~1.0モルの範囲である。漂白定着剤のpH領域は、3~10が好ましく、更に6~9が特に好ましい。又、漂白定着剤には、その他各種の蛍光増白剤や漂白剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピリドン、メタノール等の有機溶剤を含有させることができる。本発明に係る漂白定着剤は、保色剤として亜硫酸塩(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など)、重亜硫酸塩(例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など)、メタ重亜硫酸塩(例えば、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など)等の亜硫酸イオン放出化合物を含有する。これらの化合物は亜硫酸イオンに換算して約0.02~0.50モル/リットル含有させることが好ましく、更に好ましくは0.04~0.40モル/リットルである。保色剤としては、亜硫酸塩の添加が一時的であるが、その他、アスコルビン酸や、カルメル重亜硫酸付加物、あるいは、カルメル化合物等を添加しても良い。更には緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等に必要に応じて添加してもよい。

【0193】本発明における家庭工場の処理時間は短い方が本発明の効果は顕著であり、処理工時間は2分以下、より好ましくは1分以下である。本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び/又は安定化処理をするのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)や用途、水洗水量、水洗タンクの数(段数)、向流、逆流等の排水方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアーズ(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers)第64巻、p. 248~253(1955年5月号)に記載の方法で求めることができる。通常多段向流方式における段数は2~6が好ましく、特に2~4が好ましい。

【0194】多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に

減少でき、例えば感光材料 1 m<sup>2</sup> 当たり 1 リットル以下、好ましくは 0.5 リットル以下が可能であり、本発明の効果は顕著であるが、タンク内での水の循環回増加によりバクテリアが繁殖し、生成した産物物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラール露光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭 62-288838 号に記載のカルシウム、マグネシウムを添加させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭 57-8542 号に記載のイソシアゾン化合物やサイアベンゾール類、同 61-120145 号に記載の塩素化イソシアゾール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭 61-267761 号に記載のペンゾトリアゾール、銅イオンその他銅に溶着「防菌防藻剤の化学」、衛生技術会編「微生物の制御、殺菌、防菌技術」、日本防菌防藻学会編「防菌防藻防藻事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。更に、水流水には、水切り剤として界面活性剤や、軟水軟化剤として EDTA に代表されるキレート剤を用いることができる。

【0195】以上の水処理工程に続くか、又は水洗工程を経ずは直接安定液で処理することも出来る。安定液には、両液安定液性を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色変安定液に適合した pH に調整するための緩衝剤や、ノンニウム化合物が挙げられる。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防菌性を付与するため、前記した各種殺菌剤や抗菌剤を用いることができる。更に、昇温活性剤、蛍光増白剤、阻光剤を加えることもできる。本発明の感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭 57-8543 号、同 58-14834 号、同 60-22034 5 号、等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。

【0196】その他、1-ヒドロキシエチルデニール、1-ジメチルホニル、エチレンジアミン、メチレンビスホニル等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。また安定液も水浴と同様に多段循環方式とすることによって水浴を大巾に（1 リットル以下、より好ましくは 0.5 リットル以下）減少することができる。水洗後もしくは安定液の補充は選別的でも限定的でもよい。後者の場合は処理層に応じて、もしくは一定時間毎に行なわれる。本発明の水処理工程又は安定化工程の pH は 4～10 であり、好ましくは 5～8 である。温度は感光材料の用途・特性等で適当に決定し得るが、一般には 15～45℃、好ましくは 20～40℃ である。時間は任意に設定できるが短くは 2 分、更に好ましくは 30 秒～1 分 30 秒である。補充量は少ない方がランニングコスト、排出量減、取扱い等の観点で好ましく、又、本発明の効果も大きい。

【0197】具体的な補充量は、感光材料、単位面積あ

たり前浴からの補込量の 0.5～5 倍、好ましくは 3 倍～4 倍である。水洗及び/又は安定化工程に用いた液は、更に前工程に用いることもできる。この例として多段循環方式によって削減した水浴水のオーバーフローを、その前浴の漂白定着槽に流入させ、漂白定着槽には減縮液を補充して、濃度を保ち出すことが挙げられる。本発明においては、漂白定着工程と水洗もしくは安定化工程の合計時間が 3 分以下であることが好ましい。

【0198】また、本発明においては、特に、漂白定着液に、臭化物イオンまたは臭化物イオンを含有することが、取除液から漂白定着液に入る時に生じる副産物ラを防止し、品質のよい顔面画像が得られる点で非常に優れている。臭化物イオンの好ましい添加量は、1 リットル当たり、 $1 \times 10^{-1} \sim 2$  モル、臭化物イオンの好ましい添加量は  $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-2}$  モルである。特に好ましいのは、臭化物イオンを  $1/10 \sim 1$  モルである。

【0199】本発明において処理の処理速度が速いと処理間あたりの処理が得る生産性が向上する一方で処理速度が大型化する、線速度が遅いと処理速度を強化できるが生産性が低い。したがって、本発明において処理の線速度は毎秒 1 cm から 90 cm であることが好ましい、更に好ましくは毎秒 3 cm から 20 cm 最も好ましくは毎秒 5 cm から 10 cm である。本発明の感光材料はカラーラフの作成に好ましく用いられる。このため、次に、本発明の感光材料が好ましく適用されるカラーラフ作成装置および全体のシステムについて説明する。

本発明の好ましく使用される、印刷用デジタル画像データに基づく校正用のカラーラフを作成するためのカラーラフ作成装置は、該印刷用デジタル画像データを、適用される印刷版の印刷条件プロファイルに基づき、かつ印刷系デバイスに依存しないデジタル画像データに変換すると共に、このデジタル画像データを、カラーラフとして適用される感光材料の露光条件プロファイルに基づき、かつ露光系デバイスに依存する露光用デジタル画像データに変換する色変換手段と、前記色変換手段で変換した露光用デジタル画像データを、顔面画像データに変換するデータ変換手段と、前記データ変換手段によって生成された顔面画像データに基づいて、前記露光材料を露光する露光手段と、前記露光手段によって露光された感光材料を所定の処理液に浸漬して現像処理する現像手段と、を有している。従って、露光系デバイスに依存する露光用デジタルデータに変換された顔面変換用デジタル画像データは、好ましくは上記のような色変換手段と顔面データ変換手段によって作成される。

【0200】ここで、上記カラーラフ作成装置が使用されるシステム全体について、好ましい例を挙げて説明する。基本的には、一般にイーサネット（登録商標）等の遠隔インターフェースを介して接続される露光装置とカラーラフ作成装置とから構成されている。露光装置は露光装置本体としてのワークス

レーション（以下W/Sと称す）を含み、このW/Sには、重版入力記録として機能するカラスキャナと接続されている。なお、このW/Sからは、適用される印刷のためのユニットに画した形の縮小が転写されている。例えば、フィルム原版を必要とする場合には、フィルムプリンタが接続され、着弾印刷版（P/S版）に画像を記録する場合には、P/S版プリンタが接続される。カラーブルー作成装置は、主にビットマップ展開装置及び色変換装置として機能するホストコンピュータ（色変換部）と、校正用露光出力装置（印刷ブルー）として機能する露光装置及び画像装置とから構成されている。W/Sとホストコンピュータとは、それぞれ、表示装置であるディスプレイ、CPU、メモリ等を有する本体部及び入力装置であるキーボードおよびマウスを備えている。W/Sに接続されているカラスキャナは、文字や写真の挿入される範囲である野が書き込まれた表示されない版上台紙上の原稿画像を読み取りと共に、他の原稿画像から絵柄、文字、図形等のカラー画像を読み取り、4色（CMYK）色分解後の画像データをW/Sに送る。

【0201】W/Sは、カラスキャナにより読み込んだ版上台紙画像をディスプレイ上に表示させる。ユーザは、この版上台紙画像上に、キーボード、マウスを利用して前記画像データに基づく画像を電子的に集積し、1ページ分の電子集積画像、所謂面付けパターンを作成する。面付けパターンを表すデータが印刷用の機材に供給される。その後、印刷版が転写機に装填され、インクが塗布されてカラー印刷物が完成する。

【0202】ここで、印刷の前にカラー印刷物の仕上がりを確認するべく、カラーブルーとして露光装置並びに画像装置を用いられる。W/Sを用いて編集、集積された画像は、好ましくは位置情報、色情報（濃度情報を含む）等を含む1ページ分の画像情報を記述する記述言語データ（記述言語による画像データ）であるPDL（Page Description Language）データとしてホストコンピュータに供給される。ホストコンピュータは、PDLデータをビットマップ展開した後、色変換処理を行い、色変換処理が行われた画像データを露光装置に供給する。露光装置は、供給された画像データに基づき、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に画像を露光し、次いでこのカラー写真感光材料を現像装置へ送り込み、露光処理が行われる。

【0203】W/Sから供給されたPDLデータは、全体制御部の制御下でネットワークインタフェースユニット（NIC）を通じてラスタライズイメージプロセス（RIP）に供給される。RIPは、PDLデータを解読してビットマップ展開し、各走査画像データであるCMYK各画像データ（デバイス依存の人力画像データ）に展開する。このCMYK各画像データは、一旦、大容量記憶装置であるハードディスクに記憶され、あるいは色変換用の四次元LUT（ルックアップテーブル）が設

定される色変換部に直接的に供給される。色変換部により前記四次元LUTと展開計算処理変換され、制点変換部において制点画像データに変換されたカラーブルー用画像データは、出力ドライバ、SCSインターフェースを通じて露光装置に供給される。露光装置は、マガジンに収容されたカラー写真感光材料をその面に保持可能なドラムと、このドラムに対してカラー写真感光材料を供給及び排出する供給手段及び排出手段と、ドラム上のカラー写真感光材料に対してカラー画像を露光する露光ユニットと、上記各部を制御すると共に画像データを処理するための制御手段とから構成されているのが好ましい。

【0204】ここで、露光装置の制御手段は以下の機能を有している。すなわち、露光装置に供給された走査用画像データは、SCSインターフェースを介して例えばA3ワイド1枚分の画像データを格納すること可能なフレームメモリに格納される。このフレームメモリに格納された走査用画像データは、YMCK2→RGB変換部により、YMCK2値データからRGB2値データに変換され、D/A変換部を介して露光ダイオード（LED）又はレーザのドライバに供給される。このドライバの出力信号により、露光ユニットを構成する光源である出力記録光（マゼンタ、シアン及び黄色に係る記録光）が、露光ユニットを構成する光守系を介して記録ビームとされ、ドラムに巻き付けられたカラー写真感光材料上に露光される。このとき、ドラムを回転させる（主走査）と共に露光ユニットをドラムの軸線方向（副走査方向）に沿って移動させることによって、記録ビームによりカラー写真感光材料が二次元的に走査されてカラー写真感光材料に於いて画像露光が行われる。

【0205】本発明においてカラーブルーを作成する際に好ましく採用される、デジタル画像データから露光用画像データへの変換および露光処理方法については、特開2000-354174、特開2000-147723に記載のものをもそのまゝ用いることができる。より具体的に、特開2000-354174に記載の図1のカラーブルー作成装置であり、図1を記す。図1〜図4、並びに図5番号011〜0201、図5番号022の最初の1文、および図5番号034〜057の記載部分は本発明の明細書の一部として併せて取り込まれる。

【0206】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

青感光性乳剤（BEM-3）の調製  
石灰処理セチンS、8%水溶液1000mlに蒸気ナトリウム4.8gを加え、N、N-ジメチルイミダゾリジ-2-チオン（1%）水溶液を1.2ml添加し

溶液Iを調製した。この溶液Iに塩化銀を1.80モル含む水溶液（溶液II）と塩化ナトリウム1.81モル含む水溶液（溶液III）とを適量混合しながら55℃で添加混合した。添加終了後、50℃に降温し、引き続き硝酸銀を0.50モル含む水溶液（溶液IV）と塩化ナトリウム0.51モルと $1.00 \times 10^{-3}$ モルのフェロシアン化カリウムおよび $1.8 \times 10^{-4}$ のヘキサクロロジウム（II）酸アンモニウムを含む水溶液（溶液V）とを適量混合しながら50℃で添加混合した。50℃で5分間保った後降槽し、脱塩および水洗を2回施した。さらに石灰処理ゼラチン170gを加え、pHを5.1、pAgを5.2にそれぞれ調整し、80℃にて本発明の化合物X-1を $4 \times 10^{-3}$ モル添加した後、青感光増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ $1.25 \times 10^{-3}$ モル、また、増感色素Bをハロゲン化銀1モル当たり $4.1 \times 10^{-3}$ モル添加した。さらに塩化金酸銀粒子（C1：Brが4：6、平均粒子サイズが0.05μm、銀粒子の重量比1モル当たり $2 \times 10^{-4}$ モルのヘキサクロロイジウム（IV）酸カリウムを含む）をハロゲン化銀1モル当たり $4 \times 10^{-3}$ モル添加した後にチオシアン酸カリウム水溶液と塩化金酸カリウム水溶液を添加し、トリエチルチオ炭素を加えて最終に金増感増感を行った。こうして得られた青感光性塩化銀乳剤をBEM-3とした。乳剤BEM-3のハロゲン化銀は粒子径の平均値が0.6μm、粒子サイズ分布の変動係数が0.10の立方体粒子であった。

【0207】ポリエチレンで両面ラミネートした順支持体（100μm）を縦にコロナ放電処理した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、更に、種々の写真増感剤を散布して、以下に示す増感剤の試料Aを作製した。各写真増感剤用の塗布液の調製は、以下のように行った。

#### 【0208】第三層塗布液の調製

イエローカブラー（E x Y-1）600g、シアンカブラー（E x C-2）2g、派色防止剤（C p d-4）20g、色像安定化剤（C p d-11）40g、色像安定化剤（C p d-12）40gを高沸点有機溶媒（Sol v-3）300g、高沸点有機溶媒（Sol v-4）600g、高沸点有機溶媒（Sol v-5）300g及び酢酸エチル700mlに溶解し、この液を界面活性剤（W-3）80gにて、20%ゼラチン5000gに乳分化分散後、更に水を加え、全量を12000gとした乳分化分散物を調製した。一方、塩化金酸乳剤A（立方体、平均粒子サイズ0.60μm、粒子サイズ分布の変動係数が0.10であり臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする結晶表面の一部に局在含有させた。）を調製した。この乳剤には増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ $0.50 \times 10^{-3}$ モル、また、増感色素Bをハロゲン化銀1モル当たり $4.1 \times 10^{-3}$ モル添加されている。なお、この乳剤の化学組成は、増感増感剤と金増感剤を添加して行われた。前記乳分化分散剤Aと前記増感剤を添加して行われた。後記組成となるように第三層塗布液を調製した。乳剤塗布量は重量換算塗布量を示す。

【0209】第一層、第二層および第四層～第八層の塗布液の調製第一層、第二層、第四層～第七層の塗布液も第三層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン緩衝剤としては、下記式に示すH-1、H-2及びH-3を用いた。Ab-1、Ab-2、Ab-3及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m<sup>2</sup>、60.0mg/m<sup>2</sup>、5.0mg/m<sup>2</sup>及び10.0mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。

【0210】

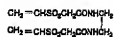
【化63】

153  
(H-1) 阻害剤



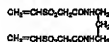
(ゼラチン当たり 0.5質量%使用)

(H-2) 阻害剤



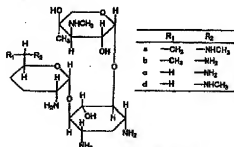
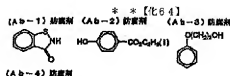
(ゼラチン当たり 1.2質量%使用)

(H-3) 阻害剤



(ゼラチン当たり 0.4質量%使用)

【0211】



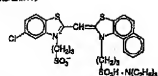
a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

【0212】各感光性乳剤層の増感化銀乳剤は、以下に示した分光増感色素の記載量をそれぞれ用いた。

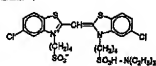
【0213】

【化65】

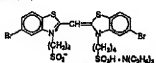
(増感色素A)



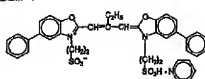
(増感色素B)



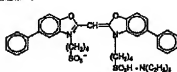
(増感色素C)



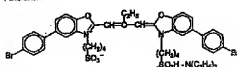
(増感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)



【0218】増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、  
3.6×10<sup>-4</sup>モル、増感色素Eをハロゲン化銀1モル  
当たり7.0×10<sup>-4</sup>モル、増感色素Fを2.8×10<sup>-4</sup>  
モル添加した。

c) 赤感性乳剤層

【0219】

【化67】

\*【0214】a) 青感性乳剤層

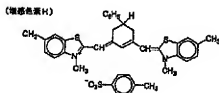
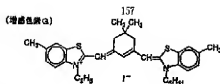
【0215】増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当  
たり、それぞれ0.50×10<sup>-4</sup>モル、また、増感色素  
Bをハロゲン化銀1モル当たり4.1×10<sup>-4</sup>モル添加  
されている。なお、この乳剤の化学組成は純黄原塩剤と  
金増感剤を添加した。

【0216】b) 緑感性乳剤層

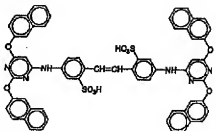
【0217】

【化66】





(化合物1)



【0222】青感性乳剤、緑感性乳剤及び赤感性乳剤  
 剤に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-  
 メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モ  
 ル当たり、 $3.3 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $5.9 \times$   
 $10^{-4}$ モル添加した。また、更に、第一層、第四層、第  
 六層に各々 $3.0 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2$   
 $\text{mg/m}^2$ ずつ過添加した。

【0223】また、青感性乳剤及び緑感性乳剤に対  
 し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-  
 テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当  
 たり、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。 ※

## 第一層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀  
 ゼラチン  
 染色防止剤 (Cpd-1)  
 色相安定剤 (Cpd-2)  
 色相安定剤 (Cpd-3)  
 露光防止剤 (Cpd-4)  
 高沸点有機溶媒 (Sol v-1)  
 高沸点有機溶媒 (Sol v-2)

0.11  
 1.00  
 0.047  
 0.003  
 0.030  
 0.003  
 0.044  
 0.074

【0227】

## 第二層 (中間層)

ゼラチン  
 イラジエーション防止染料(A-1)  
 イラジエーション防止染料(A-11)

1.40  
 0.007  
 0.004

※【0220】増感色素G及びHをそれぞれハロゲン化銀  
 1モル当たり、 $1.1 \times 10^{-4}$ モル添加した。更に、以  
 下の化合物1を、赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当  
 たり、 $3.0 \times 10^{-4}$ モル添加した。

【0221】

【化68】

※【0224】第四層及び第六層にカテコール-3、5-  
 ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ $4.4 \text{ mg/m}^2$ 、 $3$   
 $\text{mg/m}^2$ 、ずつ添加した。

【0225】(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字  
 は塗布量 ( $\text{g/m}^2$ ) を表す。ハロゲン化銀乳剤は換算  
 露光量を表す。

## 支持体

ポリエチレンラミネート紙[第一層側のポリエチレンに  
 白色顔料 (TiO<sub>2</sub>含有率15質量%) を含む]

【0226】

## 第三層（高感生乳剤層）

## 塩化銀乳剤 A

（立方体、平均粒子サイズ 0.60  $\mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布の変動係数が 0.10 であり塩化銀 0.3 モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

|                  |       |
|------------------|-------|
| ゼラチン             | 0.34  |
| イエローカブラー (ExY-1) | 1.24  |
| シアンカブラー (ExC-2)  | 0.35  |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-3) | 0.001 |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-4) | 0.17  |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-5) | 0.35  |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-5) | 0.17  |
| 混色防止剤 (Cpd-4)    | 0.01  |
| 色像安定剤 (Cpd-11)   | 0.02  |
| 色像安定剤 (Cpd-12)   | 0.02  |

【0228】

## 第四層（混色防止層）

|                     |       |
|---------------------|-------|
| ゼラチン                | 1.04  |
| 混色防止剤 (Cpd-1)       | 0.13  |
| 色像安定剤 (Cpd-2)       | 0.008 |
| 色像安定剤 (Cpd-3)       | 0.10  |
| 混色防止剤 (Cpd-4)       | 0.009 |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-1)    | 0.14  |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-2)    | 0.22  |
| イラジエーション防止剤 (A-111) | 0.002 |
| イラジエーション防止剤 (A-112) | 0.007 |

【0229】

## 第五層（感生乳剤層）

## 塩化銀乳剤 C

（立方体、平均粒子サイズ 0.39  $\mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ 0.08。各サイズ乳剤とも塩化銀 0.7 モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

|                  |       |
|------------------|-------|
| ゼラチン             | 0.28  |
| マゼンタカブラー (ExM-1) | 1.24  |
| イエローカブラー (ExY-2) | 0.12  |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-3) | 0.06  |
| 高沸点有機溶媒 (SolV-3) | 0.39  |
| 混色防止剤 (Cpd-1)    | 0.02  |
| 色像安定剤 (Cpd-6)    | 0.014 |
| 色像安定剤 (Cpd-10)   | 0.024 |
| 色像安定剤 (Cpd-6)    | 0.04  |
| 色像安定剤 (Cpd-11)   | 0.005 |
| 混色防止剤 (Cpd-4)    | 0.02  |
| 色像安定剤 (Cpd-3)    | 0.047 |
| 紫外線吸収剤 (UV-1)    | 0.009 |
| 紫外線吸収剤 (UV-2)    | 0.009 |
| 紫外線吸収剤 (UV-3)    | 0.038 |

【0230】

## 第六層（混色防止層）

|      |      |
|------|------|
| ゼラチン | 0.91 |
|------|------|

| 161                 |          | 152   |
|---------------------|----------|-------|
| 混色防止剤               | (Cpd-1)  | 0.09  |
| 色像安定剤               | (Cpd-2)  | 0.008 |
| 色像安定剤               | (Cpd-3)  | 0.07  |
| 混色安定剤               | (Cpd-4)  | 0.008 |
| 高沸点有機溶媒             | (Solv-1) | 0.12  |
| 高沸点有機溶媒             | (Solv-2) | 0.22  |
| イラジエーション防止剤 (A-III) |          | 0.001 |
| イラジエーション防止剤 (A-IV)  |          | 0.004 |

【0231】

## 第七層（赤感性乳剤層）

塩化銀乳剤B

（立方体、平均粒子サイズ0.50  $\mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布の変動係数が0.09であり臭化銀0.8モル％を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に固含有させた。）

|                  |      |
|------------------|------|
| ゼラチン             | 0.14 |
| シアンカプラー (EaC-1)  | 0.74 |
| 高沸点有機溶媒 (Solv-1) | 0.11 |
| 高沸点有機溶媒 (Solv-6) | 0.04 |
| 色像安定剤 (Cpd-3)    | 0.14 |
| 色像安定剤 (Cpd-5)    | 0.03 |
| 色像安定剤 (Cpd-6)    | 0.06 |
| 色像安定剤 (Cpd-7)    | 0.06 |
| 色像安定剤 (Cpd-13)   | 0.01 |
| 色像安定剤 (Cpd-8)    | 0.03 |
| 色像安定剤 (Cpd-4)    | 0.02 |
| 紫外線吸収剤 (UV-3)    | 0.04 |
| 紫外線吸収剤 (UV-4)    | 0.04 |
| 紫外線吸収剤 (UV-5)    | 0.03 |
| 混色防止剤 (Cpd-1)    | 0.03 |

【0232】

## 第八層（保護層）

酸処理ゼラチン

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度17%）

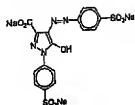
|              |       |
|--------------|-------|
|              | 0.04  |
| ポリメチルメタクリレート | 0.05  |
| 界面活性剤 (H-1)  | 0.009 |
| 界面活性剤 (H-2)  | 0.009 |

【0233】

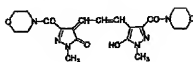
【化69】

163

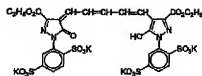
イラジエーション防止剤 (A-1)



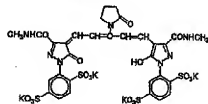
イラジエーション防止剤 (A-II)



イラジエーション防止剤 (A-III)



イラジエーション防止剤 (A-IV)

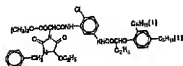


【0234】

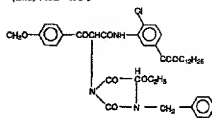
【化70】

165

(EXV1) イノローカブラー

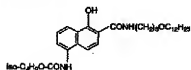


(EXT2) イエローカブラー



166

(EXC1) シアンカブラー

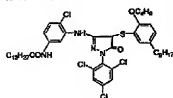


(EXC2) シアンカブラー



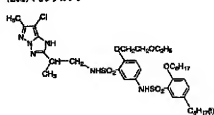
[0235]

(EM1) マゼンタカブラー

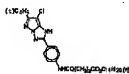


\* \* [化71]

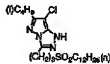
(EM2) マゼンタカブラー



(EXM3) マゼンタカブラー

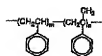
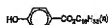
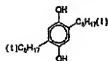


(EXM4) マゼンタカブラー

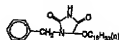


[0236]

[化72]



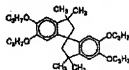
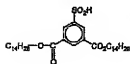
数平均分子量 500  
m/n=10/90



[0237]



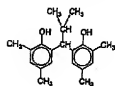
\* \* [化73]  
(C p d-8) 染色防止剤



[0238]

[化74]

166  
(Cpd-11) 色黄安定剂

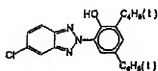


(Cpd-13) 色黄安定剂

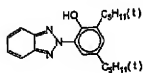


[0239]

(UV-2) 紫外線吸收剂



(UV-4) 紫外線吸收剂



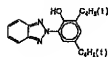
[0240]

(Cpd-12) 色黄安定剂



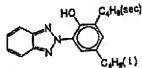
数平均分子量 60,000

(UV-1) 紫外線吸收剂

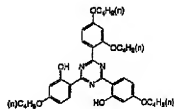


\* \* [化75]

(UV-3) 紫外線吸收剂



(UV-5) 紫外線吸收剂

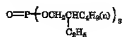


[化76]

(S o l v - 2)



(Solv-4)

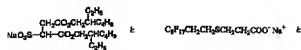


(Solv-6)

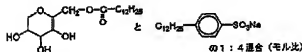


\* \* 【化77】

\* \* NL 674


$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COO}^-\text{Na}^+ \text{ と の } 5 : 3 : 2 \text{ の 混 合 物}$$

(W-3) 界面活性剂



たことのみ異なるハロゲン化銀乳剤 BEM-1、BEM-2、BEM-4~10 を調製し、試料 102 とは青感光生乳剤のみが異なる残りの試料 100、101、103~109 を作製した。このようにして得られた試料に以下の 2 種類の露光を行った。

①放射線露光



富士写真フイルム社製フロンティア350で下野の処理後に濃度が0.63のグレーになるようにレーザーの光量に合わせて露光部域の露光を変え、濃度変調した画像を得た。このときサイズは2.5.4×30.5cmとした。

#### ②露点露光

また画像変調の画像を得るために、上記で作製した試料を直径30cmの円板ドラムに吸引密着し巻を付け、270回転/分で回転し、R(699nm)、G(525nm)、B(465nm)のLEDアレー(LEDの個数がそれぞれ64個)の光を用いて露光した。各光源は台\*

(発色原機硬質)

| 処理工程  | 温 度    | 時間  | 補充量*  | タンク容量 |
|-------|--------|-----|-------|-------|
| カラー現像 | 38.5℃  | 60秒 | 135ml | 500ml |
| 露光定着  | 35℃    | 60秒 | 105ml | 500ml |
| リンス①  | 35℃    | 23秒 | —     | 500ml |
| リンス②  | 35℃    | 23秒 | —     | 500ml |
| リンス③  | 35℃    | 23秒 | 300ml | 500ml |
| 乾燥    | 70~80℃ | 60秒 |       |       |

\*補充量は感光材料1㎡あたり

(リンスは②→③への3タンク前流方式とした)

【0244】各処理液の組成は以下の通りである。

| カラー現像液                                      | タンク液   | 補充液    |
|---|--------|--------|
| 水   | 700ml  | 700ml  |
| トリイソプロピレン(β)スルホン酸ナトリウム                      | 0.1g   | 0.1g   |
| エチレンジアミン四酢酸                                 | 3.0g   | 3.0g   |
| 1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸2ナトリウム塩            | 0.5g   | 0.5g   |
| トリエタノールアミン                                  | 12.0g  | 12.0g  |
| 塩化カリウム                                      | 6.5g   | —      |
| 臭化カリウム                                      | 0.03g  | —      |
| 炭酸カリウム                                      | 27.0g  | 27.0g  |
| 蛍光増白剤(WHITEX 4、商品名、住友化学社製)                  | 1.0g   | 3.0g   |
| 亜硫酸ナトリウム                                    | 0.1g   | 0.1g   |
| ジエチルヒドロキシルアミン                               | 1.0g   | 1.0g   |
| ジナトリウム-N、N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン           | 10.0g  | 13.0g  |
| N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドニル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩 | 5.0g   | 11.5g  |
| 水を加えて                                       | 1000ml | 1000ml |
| pH(25℃)                                     | 10.0   | 11.0   |

【0245】

露光定着液(タンク液と補充液は同じ)

| 水                      | 600ml |
|------------------------|-------|
| チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)  | 100ml |
| 亜硫酸アンモニウム              | 40g   |
| エチレンジアミン四酢酸(111)アンモニウム | 55g   |

\*形の強度分布をもつ30μmの幅のスポットを用い、一点当りの露光秒数を2μ秒とした。50%網点をA3判サイズに一倍に露光し露点画像を得た。このとき露光量は各試料にそれぞれ1色で100%露点露光した場合にX-Rite社製X-Rite model 310で測定した濃度がシアンが1.7、マゼンタが1.8、イエローが1.7となる露光量にした。露光終了の1分後から下記処理工程に使い、線速度毎秒7mmのシート自動現像機にて異色現象処理を行った。このとき処理は走査露光の主走査方向に沿って行った。

【0243】

